

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005608

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-082002
Filing date: 22 March 2004 (22.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

18. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2004年 3月22日

出願番号
Application Number:

特願2004-082002

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

JP2004-082002

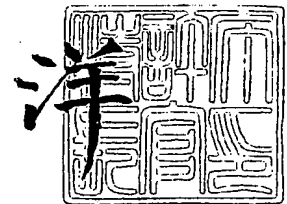
出願人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2005年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3036210

【書類名】 特許願
【整理番号】 31-4217
【提出日】 平成16年 3月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 27/146
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 荒木 康
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 濱田 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 092740
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0003489

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料及び少なくとも一つのホール輸送性を持つ材料を有する光電変換素子において、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが 5.5 eV よりも大きいことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】

少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料及び少なくとも一つのホール輸送性を持つ材料を有する光電変換素子において、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが該ホール輸送性を持つ材料の最も高い準位にある電子を真空無限遠点まで取り出すのに必要なエネルギーよりも大きいことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 3】

少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料及び少なくとも一つのホール輸送性を持つ有機材料を有する光電変換素子において、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが該ホール輸送性を持つ有機材料のイオン化ポテンシャルよりも大きいことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 4】

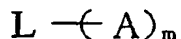
該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが 6.0 eV よりも大きいことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 5】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～4 に記載の光電変換素子。

【化 1】

一般式 (I)



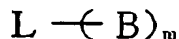
(式中、A は二つ以上の芳香族ヘテロ環が縮合したヘテロ環基を表し、A で表されるヘテロ環基は同一または異なってもよい。m は 2 以上の整数を表す。L は連結基を表す。)

【請求項 6】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (II) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～5 に記載の光電変換素子。

【化 2】

一般式 (II)



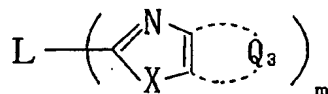
(式中、B は二つ以上の 5 員環および／または 6 員環の芳香族ヘテロ環が縮合したヘテロ環基を表し、B で表されるヘテロ環基は同一または異なってもよい。m は 2 以上の整数を表す。L は連結基を表す。)

【請求項 7】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (III) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～6 に記載の光電変換素子。

【化 3】

一般式 (III)



(式中、X は O、S、Se、Te または N-R を表す。R は水素原子、脂肪族炭化水素基

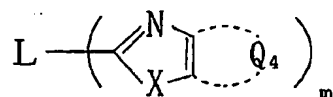
、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q₃は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。mは2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

【請求項8】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (IV) で表される化合物であることを特徴とする請求項1～7に記載の光電変換素子。

【化4】

一般式 (IV)



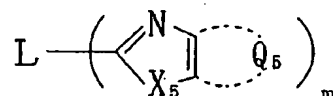
(式中、XはO、S、Se、TeまたはN-Rを表す。Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q₄は含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。mは2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

【請求項9】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (V) で表される化合物であることを特徴とする請求項1～8に記載の光電変換素子。

【化5】

一般式 (V)



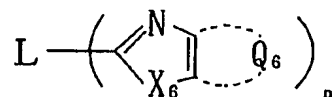
(式中、X₅はO、SまたはN-Rを表す。Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q₅は6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。mは2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

【請求項10】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (VI) で表される化合物であることを特徴とする請求項1～9に記載の光電変換素子。

【化6】

一般式 (VI)



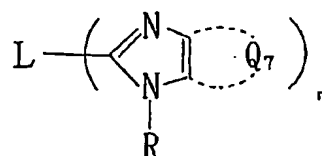
(式中、X₆はO、SまたはN-Rを表す。Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q₆は6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。nは2ないし8の整数を表す。Lは連結基を表す。)

【請求項11】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (VII) で表される化合物であることを特徴とする請求項1～10に記載の光電変換素子。

【化7】

一般式 (VII)



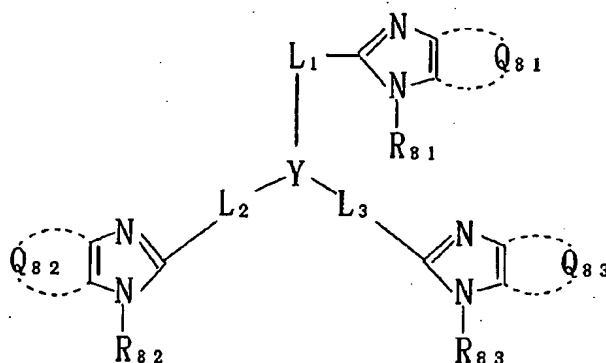
(式中、Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q₇は6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。nは2ないし8の整数を表す。Lは連結基を表す。)

【請求項12】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (VIII) で表される化合物であることを特徴とする請求項1～11に記載の光電変換素子。

【化8】

一般式 (VIII)



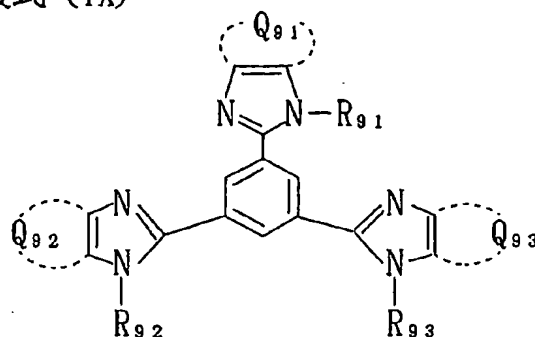
(式中、Q₈₁、Q₈₂およびQ₈₃は、それぞれ6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。R₈₁、R₈₂およびR₈₃は、それぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。L₁、L₂ およびL₃は、それぞれ連結基を表す。Yは窒素原子または1, 3, 5-ベンゼントリイル基を表す。)

【請求項13】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (IX) で表されることを特徴とする請求項1～12に記載の光電変換素子。

【化9】

一般式 (IX)



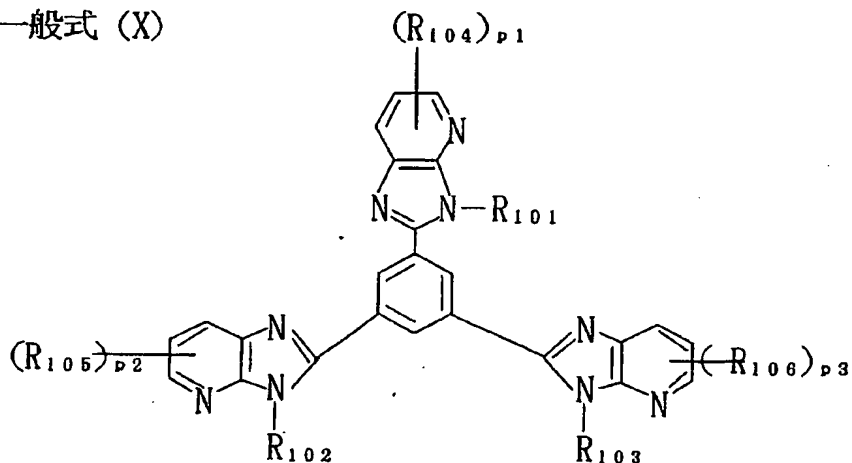
(式中、 Q_{91} 、 Q_{92} および Q_{93} は、それぞれ6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するために必要な原子群を表す。 R_{91} 、 R_{92} および R_{93} は、それぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

【請求項14】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (X) で表されることを特徴とする請求項1～13に記載の光電変換素子。

【化10】

一般式 (X)



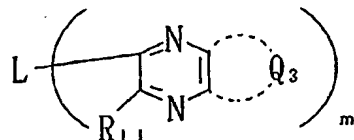
(式中、 R_{101} 、 R_{102} および R_{103} は、それぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。 R_{104} 、 R_{105} および R_{106} は、それぞれ置換基を表す。 p_1 、 p_2 および p_3 は、それぞれ0ないし3の整数を表す。)

【請求項15】

該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (XI) で表される化合物であることを特徴とする請求項1～6に記載の光電変換素子。

【化 11】

一般式 (XI)



(式中、 Q_3 は芳香族ヘテロ環を形成するために必要な原子群を表す。 R_{11} は水素原子または置換基を表す。 m は 2 以上の整数を表す。 L は連結基を表す。)

【請求項 16】

少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料を持つ光電変換素子において、少なくとも一つの透明電極と少なくとも一つの電極間に該有機材料が挟まれていることを特徴とする請求項 1～15 に記載の光電変換素子。

【請求項 17】

少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料を持つ光電変換素子において、少なくとも一つの透明電極と少なくとも一つの電極間に該有機材料及びホール輸送性材料が挟まれていることを特徴とする請求項 1～16 に記載の光電変換素子。

【請求項 18】

少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料を持つ光電変換素子において、少なくとも一つの透明電極と少なくとも一つの電極間に該有機材料及びホール輸送性有機材料が挟まれていることを特徴とする請求項 1～17 に記載の光電変換素子。

【請求項 19】

該電子輸送性を有する有機材料および／またはホール輸送性有機材料が真空製膜により作成されたことを特徴とする請求項 1～18 に記載の光電変換素子。

【請求項 20】

請求項 1～18 の光電変換素子を用いて作成されたことを特徴とする撮像素子。

【請求項 21】

請求項 1～18 の光電変換素子を基板上に少なくとも二つ積層したことを特徴とする撮像素子。

【請求項 22】

請求項 1～18 の光電変換素子を基板上に少なくとも三つ積層したことを特徴とする撮像素子。

【請求項 23】

該少なくとも 3 つの光電変換素子が青色光電変換素子、緑色光電変換素子、赤色光電変換素子からなることを特徴とする請求項 22 に記載の撮像素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】光電変換素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換素子及び撮像素子に関する。

【背景技術】

【0002】

光を電気信号に変換する光電変換素子は撮像素子の基本素子として非常に重要な役割を持ち、撮像素子の特性を大きく左右する。撮像素子はデジタルカメラや携帯電話の普及に伴い活発に研究開発が行われ、非常に高性能化した。が、光電変換部位をSiウェハー内に持つ従来の撮像素子は、基板内に全ての素子を作成する理由から受光面の面積は限られてしまい、光利用効率が悪い。そのため、光利用効率の高い受光部の開発が望まれていた。光利用効率の高い撮像素子の構造として、特開昭58-103165号公報に挙げられている構造が考えられる。このように信号伝達基板上の上に光電変換部位を設けることで光利用効率は向上するが、実用になう高性能特性をもつ光電変換部位を作成することが非常に困難であった

【特許文献1】特開昭58-103165号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、積層が容易で量子効率が高い光電変換部位と画素数が多く光利用効率が高い撮像素子を開発することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の目的は、以下の手段で達成された。

(1) 少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料と少なくとも一つのホール輸送性を持つ材料を有する光電変換素子において、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが5.5 eVよりも大きいことを特徴とする光電変換素子

(2) 少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料と少なくとも一つのホール輸送性を持つ材料を有する光電変換素子において、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが該ホール輸送性を持つ材料の最も高い準位にある電子を真空無限遠点まで取り出すのに必要なエネルギーよりも大きいことを特徴とする光電変換素子

(3) 少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料と少なくとも一つのホール輸送性を持つ有機材料を有する光電変換素子において、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが該ホール輸送性を持つ有機材料のイオン化ポテンシャルよりも大きいことを特徴とする光電変換素子

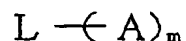
(4) 該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが6.0 eVよりも大きいことを特徴とする(1)に記載の光電変換素子

(5) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする(1)～(4)に記載の光電変換素子。

【0005】

【化1】

一般式(I)



【0006】

(式中、Aは二つ以上の芳香族ヘテロ環が縮合したヘテロ環基を表し、Aで表されるヘテロ環基は同一または異なってもよい。mは2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

(6) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式(II)で表される化合物であることを

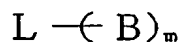
出証特2005-3036210

特徴とする (1) ~ (5) に記載の光電変換素子。

【0007】

【化2】

一般式 (II)



【0008】

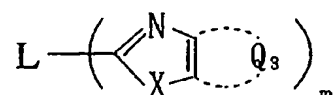
(式中、Bは二つ以上の5員環および／または6員環の芳香族ヘテロ環が縮合したヘテロ環基を表し、Bで表されるヘテロ環基は同一または異なってもよい。mは2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

(7) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (III) で表される化合物であることを特徴とする (1) ~ (6) に記載の光電変換素子。

【0009】

【化3】

一般式 (III)



【0010】

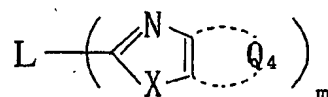
(式中、XはO、S、Se、TeまたはN-Rを表す。Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q₃は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。mは2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

(8) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (IV) で表される化合物であることを特徴とする (1) ~ (7) に記載の光電変換素子。

【0011】

【化4】

一般式 (IV)



【0012】

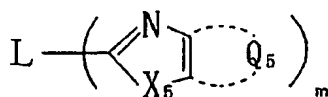
(式中、XはO、S、Se、TeまたはN-Rを表す。Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q₄は含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。mは2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

(9) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (V) で表される化合物であることを特徴とする (1) ~ (8) に記載の光電変換素子。

【0013】

【化5】

一般式 (V)



【0014】

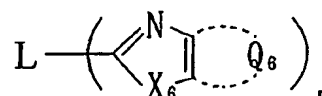
(式中、 X_5 はO、SまたはN-Rを表す。Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。 Q_5 は6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。 m は2以上の整数を表す。Lは連結基を表す。)

(10) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式(VI)で表される化合物であることを特徴とする(1)～(9)に記載の光電変換素子。

【0015】

【化6】

一般式(VI)



【0016】

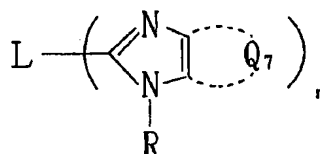
(式中、 X_6 はO、SまたはN-Rを表す。Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。 Q_6 は6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。 n は2ないし8の整数を表す。Lは連結基を表す。)

(11) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式(VII)で表される化合物であることを特徴とする(1)～(10)に記載の光電変換素子。

【0017】

【化7】

一般式(VII)



【0018】

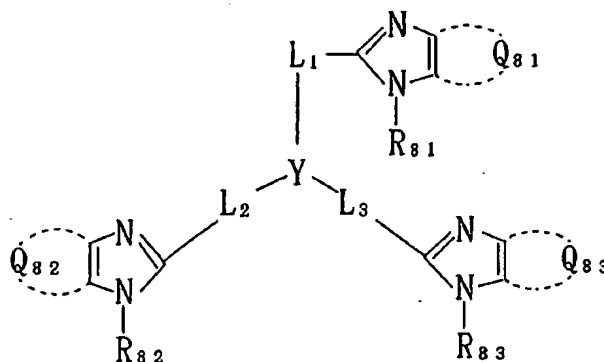
(式中、Rは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。 Q_7 は6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。 n は2ないし8の整数を表す。Lは連結基を表す。)

(12) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式(VIII)で表される化合物であることを特徴とする(1)～(11)に記載の光電変換素子。

【0019】

【化8】

一般式(VIII)



【0020】

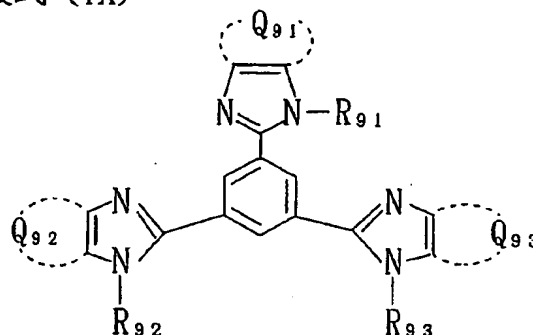
(式中、 Q_{81} 、 Q_{82} および Q_{83} は、それぞれ6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。 R_{81} 、 R_{82} および R_{83} は、それぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。 L_1 、 L_2 および L_3 は、それぞれ連結基を表す。 Y は窒素原子または1, 3, 5-ベンゼントリイル基を表す。)

(13) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (IX) で表されることを特徴とする(1)～(12)に記載の光電変換素子。

【0021】

【化9】

一般式 (IX)



【0022】

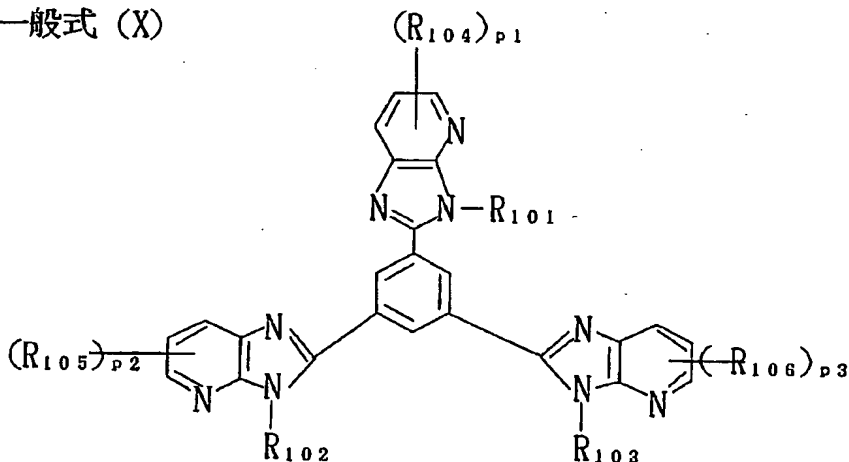
(式中、 Q_{91} 、 Q_{92} および Q_{93} は、それぞれ6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。 R_{91} 、 R_{92} および R_{93} は、それぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)

(14) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (X) で表されることを特徴とする(1)～(13)に記載の光電変換素子。

【0023】

【化10】

一般式 (X)



【0024】

(式中、 R_{101} 、 R_{102} および R_{103} は、それぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。 R_{104} 、 R_{105} および R_{106} は、それぞれ置換基を表す。 p_1 、 p_2 および p_3 は、それぞれ0ないし3の整数を表す。)

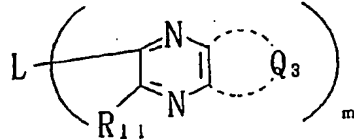
(15) 該電子輸送性を有する有機材料が下記一般式 (XI) で表される化合物であるこ

とを特徴とする (1) ~ (6) に記載の光電変換素子。

【0025】

【化11】

一般式 (XI)



【0026】

(式中、 Q_3 は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。 R_{11} は水素原子または置換基を表す。 m は 2 以上の整数を表す。 L は連結基を表す。)

(16) 少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料を持つ光電変換素子において、少なくとも一つの透明電極と少なくとも一つの電極間に該有機材料が挟まれていることを特徴とする (1) ~ (15) に記載の光電変換素子

(17) 少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料を持つ光電変換素子において、少なくとも一つの透明電極と少なくとも一つの電極間に該有機材料とホール輸送性材料が挟まれていることを特徴とする (1) ~ (16) に記載の光電変換素子

(18) 少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料を持つ光電変換素子において、少なくとも一つの透明電極と少なくとも一つの電極間に該有機材料及びホール輸送性有機材料が挟まれていることを特徴とする (1) ~ (17) に記載の光電変換素子

(19) 該電子輸送性を有する有機材料および／またはホール輸送性有機材料が真空製膜により作成されたことを特徴とする (1) ~ (18) に記載の光電変換素子

(20) (1) ~ (18) の光電変換素子を用いて作成された撮像素子

(21) (1) ~ (18) の光電変換素子を基板上に少なくとも二つ積層したことを特徴とする撮像素子

(22) (1) ~ (18) の光電変換素子を基板上に少なくとも三つ積層したことを特徴とする撮像素子

(23) 該少なくとも 3 つの光電変換素子が青色光電変換素子、緑色光電変換素子、赤色光電変換素子からなることを特徴とする (22) に記載の撮像素子

【発明の効果】

【0027】

本発明により、積層が容易で量子効率が高い光電変換素子を得られ、光電変換部位と画素数が多く光利用効率が高い撮像素子を得ることができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明の光電変換素子は、少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料と少なくとも一つのホール輸送性を持つ材料を有し、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが 5.5 eV よりも大きいことが非常に好ましい。さらに好ましくは 5.8 eV 以上であり、より好ましくは 6.0 eV 以上、より好ましくは、6.2 eV 以上、より好ましくは 6.5 eV 以上、さらに好ましくは 6.8 eV 以上である。すなわち、イオン化ポテンシャルが大きい方が好ましい。なぜならホールブロック能が向上し、電荷分離効率が高くなるためである。そのため、本発明においては、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが該ホール輸送性を持つ材料の最も高い準位にある電子を真空無限遠点まで取り出すのに必要なエネルギーよりも大きいことが望ましい。ここで言う、ホール輸送性を持つ材料の最も高い準位にある電子を真空無限遠点まで取り出すのに必要なエネルギーは、有機材料を用いる場合はイオン化ポテンシャル、金属を用いる場合は仕事関数

出証特 2005-3036210

、無機半導体を用いる場合は、価電子帯の最も高い準位としても良い。金属の例としては、例えば、Li、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Fr、Ra、Sc、Ti、Y、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、Se、Te、Po、Br、I、At、B、C、N、F、O、S、Nの中から選ばれる任意の組み合わせで良い。

【0029】

また、無機半導体の好ましい例では、Si、Geのような単体半導体の他に、III-V族半導体、II-VI族半導体、金属のカルコゲニドに代表されるような化合物半導体またはペロブスカイト構造を有する化合物等を使用することができる。金属のカルコゲニドとしては好ましくはチタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、あるいはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物、カドミウム、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム、等のリン化物、ガリウム砒素、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物等が挙げられる。また、酸化物半導体としては、例えば、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 WO_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 等が挙げられるが、これに限定されるわけではない。

本発明におけるホール輸送材料は有機材料や無機半導体であることが非常に好ましいが、特に好ましいのは、有機材料であるため該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが該ホール輸送性を持つ有機材料のイオン化ポテンシャルよりも大きいことが非常に好ましい。このエネルギー差の好ましい例は、0.2 eV以上が好ましく、より好ましくは0.4 eV、より好ましくは0.6 eV以上である。ホール輸送性材料のイオン化ポテンシャルが小さいと、さまざまな電子輸送性有機材料を用いることができ、例えば有機半導体の例では、正孔輸送材料と電子輸送材料がありまた、電子輸送有機材料としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、トリアジン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ペリノン誘導体、オキシシン誘導体、キノリン錯体誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物を挙げることができる。

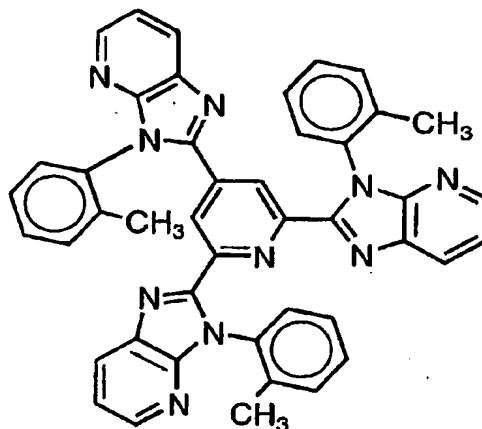
【0030】

また、同じホール輸送性材料を用いた場合には、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが大きい方が好ましい。イオン化ポテンシャルが大きい電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが大きい化合物は、無限に存在するわけではなく、特に6.0 eVを超えてくると、非常に少ない。これらの化合物を見出すことは極めて難しいが、本発明において鋭意努力の結果、発見された。その一つの例が、下記の化合物119の構造を有する化合物である。なお、このイオン化ポテンシャルは理研計器社製AC-1表面分析装置を用いて測定した。具体的には、光量を20~50 nW、分析エリア4 mm ϕ とした。

【0031】

【化12】

119.



【0032】

さらには、驚くことにAC-1にて測定できないほど、大きなイオン化ポテンシャルを有する化合物が見出された。その場合は例えばUPS（紫外線光電子分光法）を用いて測定を行うことができる。それが、後記の化合物21であり、これは大きな発見である。

上記化合物119や21における化合物と同様に、大きなイオン化ポテンシャルを持つ化合物群が多数存在し、その特徴としては以下のとおりである。すなわち、本発明においては、下記のような構造を有する化合物群を電子輸送性材料として用いることは大変好ましい。

まず、一般式(I)で表される化合物について説明する。Aは二つ以上の芳香族ヘテロ環が縮合したヘテロ環基を表し、Aで表されるヘテロ環基は同一または異なってもよい。Aで表されるヘテロ環基として好ましくは5員環または6員環の芳香族ヘテロ環が縮合したものであり、より好ましくは2ないし6個、更に好ましくは2ないし3個、特に好ましくは2個の芳香族ヘテロ環が縮合したものである。この場合のヘテロ原子として好ましくは、N、O、S、Se、Te原子であり、より好ましくはN、O、S原子であり、更に好ましくはN原子である。Aで表されるヘテロ環基を構成する芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばフラン、チオフェン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、プリダジン、チアゾール、オキサゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、セレナゾール、テルラゾールなどが挙げられ、好ましくはイミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、プリダジン、チアゾール、オキサゾールであり、より好ましくはイミダゾール、チアゾール、オキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、プリダジンである。

【0033】

Aで表される縮合環の具体例としては、例えばインドリジン、プリン、プテリジン、カルボリン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロピリミジン、ピラゾロトリアジン、トリアゾロピリジン、テトラザインデン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、イミダゾイミダゾール、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、イミダゾピリミジン、イミダゾプリダジン、オキサゾロピリジン、オキサゾロピラジン、オキサゾロピリミジン、オキサゾロプリダジン、チアゾロピリジン、チアゾロピラジン、チアゾロピリミジン、チアゾロプリダジン、ピリジノピラジン、ピラジノピラジン、ピラジノプリダジン、ナフチリジン、イミダゾトリアジンなどが挙げられ、好ましくはイミダゾピリジン、イミダゾピラジン、イミダゾピリミジン、イミダゾプリダジン、オキサゾロピリジン、オキサゾロピラジン、オキサゾロピリミジン、オキサゾロプリダジン、チアゾロピリジン、チアゾロピラジン、チアゾロピリミジン、チアゾロプリダジン、ピリジノピラジン、ピラジノピラジンであり、更に好ましくはイミ

出証特2005-3036210

ダゾピリジン、オキサゾロピリジン、チアゾロピリジン、ピリジノピラジン、ピラジノピラジンであり、特に好ましくはイミダゾピリジンである。

【0034】

Aで表されるヘテロ環基は更に他の環と縮合してもよく、また置換基を有してもよい。Aで表されるヘテロ環基の置換基としては、例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p -メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、プロトキシ、2 -エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1 -ナフチルオキシ、2 -ナフチルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～

出証特2005-3036210

12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル、アゼビニルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には連結して環を形成してもよい。

【0035】

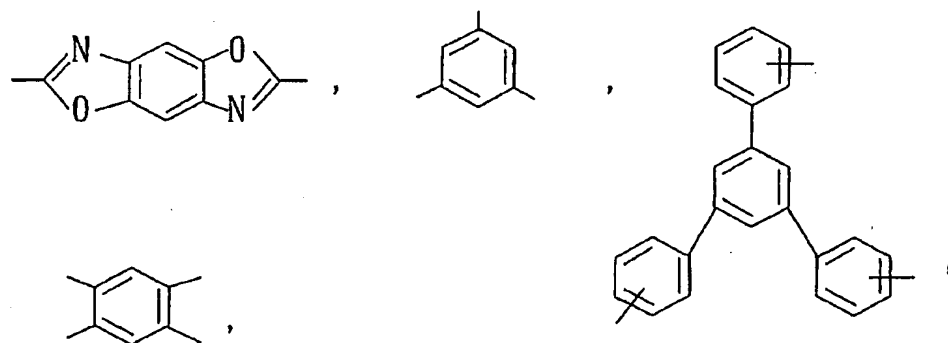
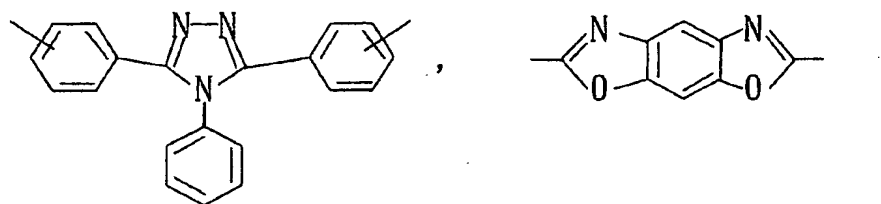
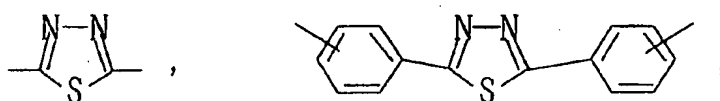
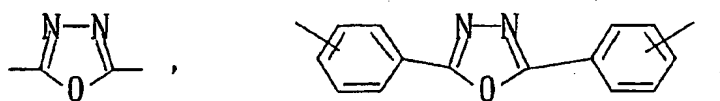
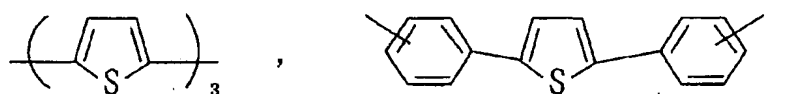
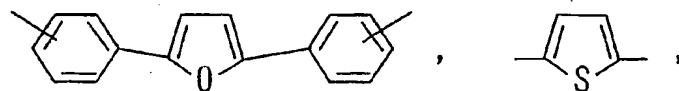
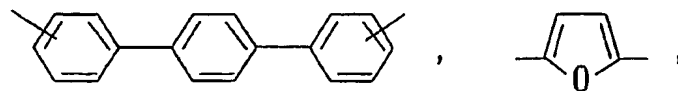
Aで表されるヘテロ環基の置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族ヘテロ環基である。mは2以上の整数を表し、好ましくは2ないし8、より好ましくは2ないし6、更に好ましくは2ないし4であり、特に好ましくは2または3であり、最も好ましくは3である。Lは連結基を表す。Lで表される連結基として好ましくは、単結合、C、N、O、S、Si、Geなどで形成される連結基であり、より好ましくは単結合、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレン、二価のヘテロ環(好ましくは芳香族ヘテロ環であり、より好ましくはアゾール、チオフエン、フラン環から形成される芳香族ヘテロ環などである。)およびNとこれらの組合わせから成る基であり、更に好ましくはアリーレン、二価の芳香族ヘテロ環およびNとこれらの組合わせから成る基である。

【0036】

Lで表される連結基の具体例としては、単結合の他、例えば以下のものが挙げられる。

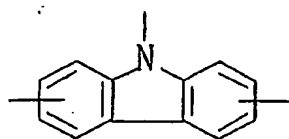
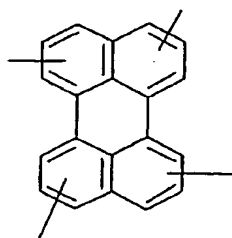
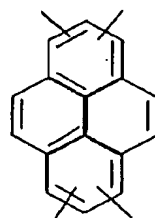
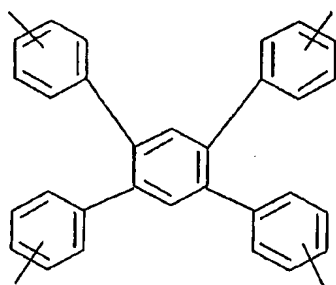
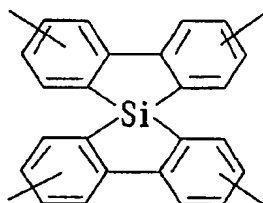
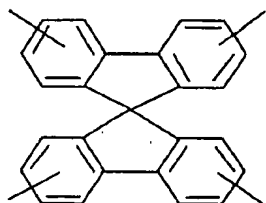
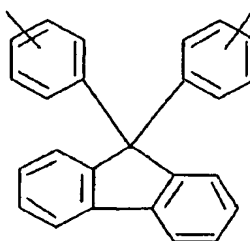
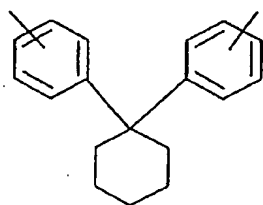
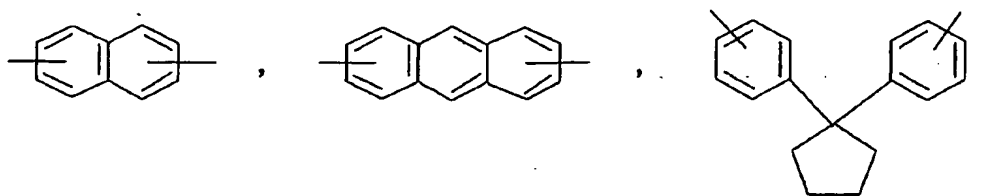
【0037】

【化13】



【0038】

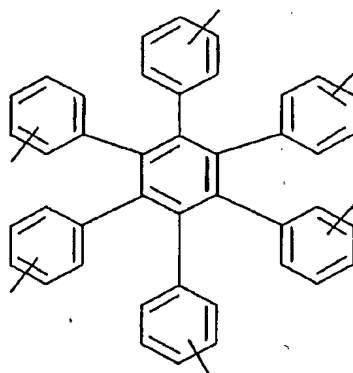
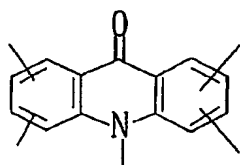
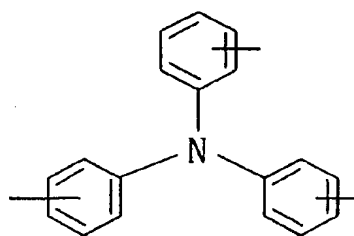
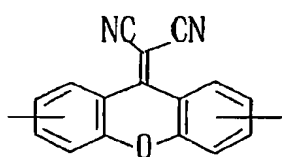
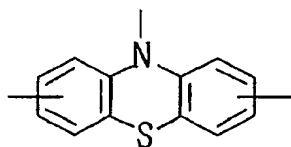
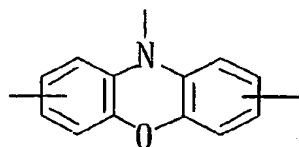
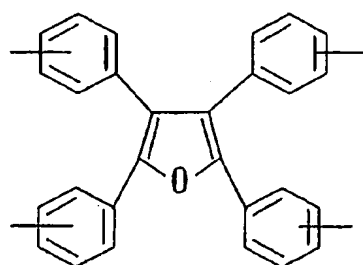
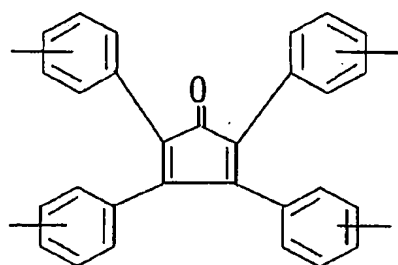
【化14】



【0039】

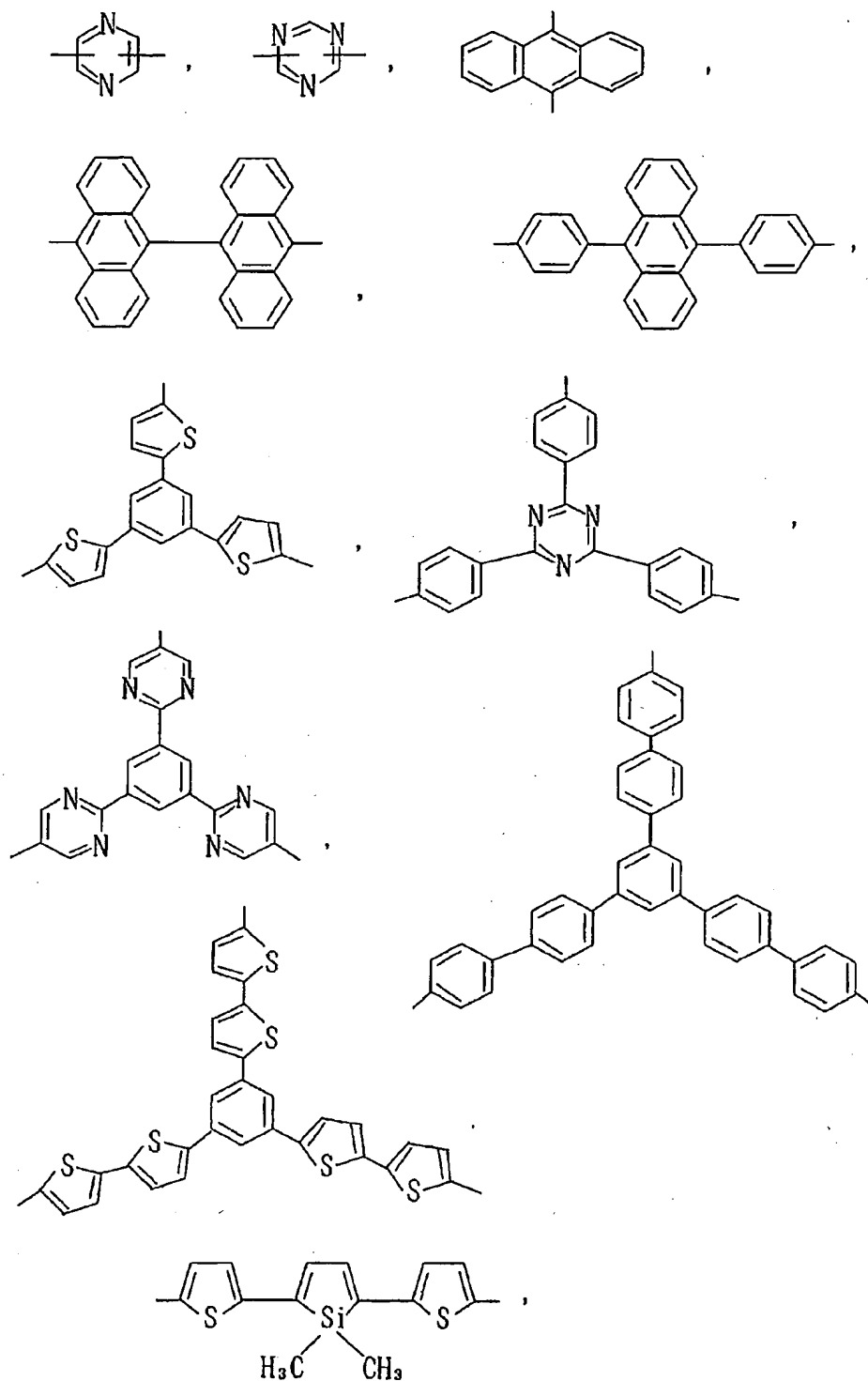
出証特 2005-3036210

【化15】



【0040】

【化16】



【0041】

Lで表される連結基は置換基を有してもよく、置換基としては例えばAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用できる。Lの置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル

出証特2005-3036210

基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基である。

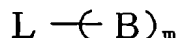
【0042】

一般式(I)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(II)で表される化合物である。

【0043】

【化17】

一般式(II)



【0044】

式中、m、Lは、それぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Bは二つ以上の5員環および/または6員環の芳香族ヘテロ環が縮合したヘテロ環基を表し、Bで表されるヘテロ環基は同一または異なってもよい。Bで表されるヘテロ環基として好ましくは5員環または6員環の芳香族ヘテロ環が2ないし6個縮合したものであり、更に好ましくは2ないし3個、特に好ましくは2個の芳香族ヘテロ環が縮合したものである。この場合のヘテロ原子として好ましくは、N、O、S、Se、Te原子であり、より好ましくはN、O、S原子であり、更に好ましくはN原子である。Bで表されるヘテロ環基を構成する芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばフラン、チオフェン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、オキサゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、セレナゾール、テルラゾールなどが挙げられ、好ましくはイミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、オキサゾールであり、より好ましくはイミダゾール、チアゾール、オキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジンである。

【0045】

Bで表される縮合環の具体例としては、例えばインドリジン、プリン、プテリジン、カルボリン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロピリミジン、ピラゾロトリアジン、トリアゾロピリジン、テトラザインデン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、イミダゾイミダゾール、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、イミダゾピリミジン、イミダゾピリダジン、オキサゾロピリジン、オキサゾロピラジン、オキサゾロピリミジン、オキサゾロピリダジン、チアゾロピリジン、チアゾロピラジン、チアゾロピリミジン、チアゾロピリダジン、ピリジノピラジン、ピラジノピラジン、ピラジノピリダジン、ナフチリジン、イミダゾトリアジンなどが挙げられ、好ましくはイミダゾピリジン、イミダゾピラジン、イミダゾピリミジン、イミダゾピリダジン、オキサゾロピリジン、オキサゾロピラジン、オキサゾロピリミジン、オキサゾロピリダジン、チアゾロピリジン、チアゾロピラジン、チアゾロピリミジン、チアゾロピリダジン、ピリジノピラジン、ピラジノピラジンであり、更に好ましくはイミダゾピリジン、オキサゾロピリジン、チアゾロピリジン、ピリジノピラジン、ピラジノピラジンであり、特に好ましくはイミダゾピリジンである。Bで表されるヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。

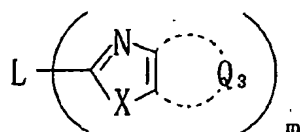
【0046】

一般式(I)で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式(III)又は(XI)で表される化合物である。

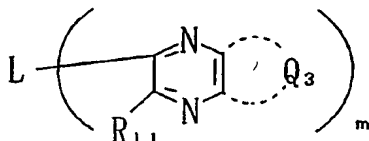
【0047】

【化18】

一般式 (III)



一般式 (XI)



【0048】

一般式 (III) について説明する。m、L は、それぞれ一般式 (I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。X は O、S、Se、Te または N-R を表す。R は水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。Q₃ は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。R で表される脂肪族炭化水素基として好ましくは、アルキル基（好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～12、特に好ましくは炭素数 1～8 であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、tert -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20、より好ましくは炭素数 2～12、特に好ましくは炭素数 2～8 であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチニルなどが挙げられる。）であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基である。

【0049】

R で表されるアリール基として好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニル、2 -メチルフェニル、3 -メチルフェニル、4 -メチルフェニル、4 -メトキシフェニル、3 -トリフルオロメチルフェニル、ペンタフルオロフェニル、2 -ビフェニリル、3 -ビフェニリル、4 -ビフェニリル、1 -ナフチル、2 -ナフチル、1 -ピレニルなどが挙げられる。R で表されるヘテロ環基は、単環または縮環のヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～20、好ましくは炭素数 1～12、更に好ましくは炭素数 2～10 のヘテロ環基）であり、好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子の少なくとも一つを含む芳香族ヘテロ環基である。R で表されるヘテロ環基の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾリン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、チアゾリジン、チアゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、イソチアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、イソオキサゾール、セレナゾール、ベンズセレナゾール、ナフトセレナゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、インドール、インドレニン、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インダゾール、プリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、フェナントリジン、プテリジン、フェナントロリン、テトラザインデンなどが挙げられ、好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、キノリン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、フタラジン、ナフチリジ

出証特 2005-3036210

ン、キノキサリン、キナゾリンであり、より好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、キノリンであり、特に好ましくはキノリンである。

【0050】

Rで表される脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。Rとして好ましくは、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアリール基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアリール基、芳香族アゾール基である。

【0051】

Xとして好ましくはO、S、N-Rであり、より好ましくはO、N-Rであり、更に好ましくはN-Rであり、特に好ましくはN-Ar (Arはアリール基、芳香族アゾール基であり、より好ましくは炭素数6~30のアリール基、炭素数2~30の芳香族アゾール基、更に好ましくは炭素数6~20のアリール基、炭素数2~16の芳香族アゾール基、特に好ましくは炭素数6~12のアリール基、炭素数2~10の芳香族アゾール基である。)である。

【0052】

Q₃は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。Q₃で形成される芳香族ヘテロ環として好ましくは5または6員の芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは5または6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくは6員の含窒素芳香族ヘテロ環である。Q₃で形成される芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばフラン、チオフェン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、オキサゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、セレナゾール、テルラゾールなどが挙げられ、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジンであり、より好ましくはピリジン、ピラジンであり、更に好ましくはピリジンである。Q₃で形成される芳香族ヘテロ環は更に他の環と縮合環を形成してもよく、また置換基を有してもよい。置換基としては一般式(I)におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。

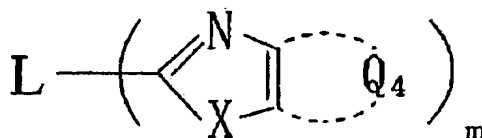
【0053】

一般式(III)で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式(IV)で表される化合物である。

【0054】

【化19】

一般式(IV)



【0055】

式中、m、Lは、それぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Xは一般式(III)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Q₄は含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。Q₄で形成される含窒素芳香族ヘテロ環として好ましくは5または6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは6員の含窒素芳香族ヘテロ環である。Q₄で形成される含窒素芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、オキサゾール、イソチアゾール、イソオキ

サゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、セレナゾール、テルラゾールなどが挙げられ、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジンであり、より好ましくはピリジン、ピラジンであり、更に好ましくはピリジンである。Q₄で形成される芳香族ヘテロ環は更に他の環と縮合環を形成してもよく、また置換基を有してもよい。置換基としては一般式(I)におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。

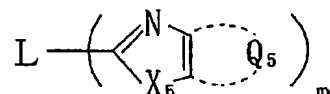
【0056】

一般式(III)で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式(V)で表される化合物である。

【0057】

【化20】

一般式(V)



【0058】

式中、m、Lは、それぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。X₅はO、SまたはN-Rを表す。Rは一般式(III)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Q₅は6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。Q₅で形成される6員の含窒素芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジンなどが挙げられ、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジンであり、より好ましくはピリジン、ピラジンであり、更に好ましくはピリジンである。Q₅で形成される6員の含窒素芳香族ヘテロ環は更に他の環と縮合環を形成してもよく、また置換基を有してもよい。置換基としては一般式(I)におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。

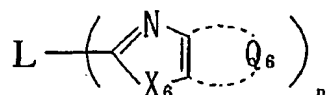
【0059】

一般式(III)で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式(VI)で表される化合物である。

【0060】

【化21】

一般式(VI)



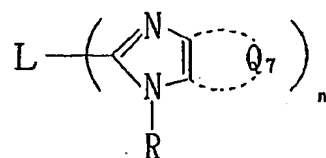
【0061】

式中、Lは一般式(I)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。X₆は一般式(V)におけるX₅と同義であり、また好ましい範囲も同様である。Q₆は一般式(V)におけるQ₅と同義であり、また好ましい範囲も同様である。nは2ないし8の整数を表し、好ましくは2ないし6、より好ましくは2ないし4であり、更に好ましくは2または3であり、特に好ましくは3である。一般式(III)で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式(VII)で表される化合物である。

【0062】

【化 2 2】

一般式 (VII)



【 0 0 6 3 】

式中、Lは一般式(I)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Rは一般式(III)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Q₇は一般式(V)におけるQ₅と同義であり、また好ましい範囲も同様である。nは一般式(VI)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

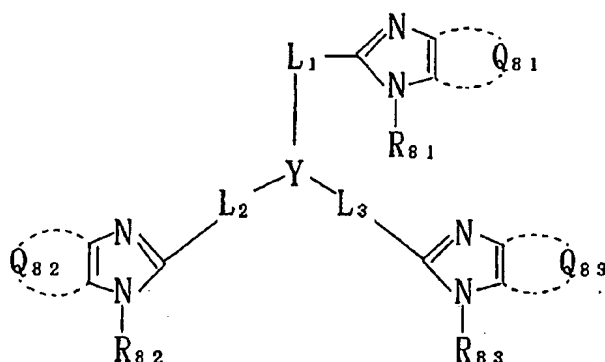
【 0 0 6 4 】

一般式 (III) で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式 (VIII) で表される化合物である。

【0 0 6 5】

【化 2 3】

一般式 (VIII)



【 0 0 6 6 】

式中、R₈₁、R₈₂およびR₈₃は、それぞれ一般式(III)におけるRと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Q₈₁、Q₈₂およびQ₈₃は、それぞれ一般式(V)におけるQ₅と同義であり、また好ましい範囲も同様である。L₁、L₂およびL₃は、それぞれ一般式(I)におけるLと同義である。L₁、L₂、L₃として好ましくは、単結合、アリーレン、二価の芳香族ヘテロ環およびこれらの組合わせから成る連結基であり、より好ましくは単結合、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、ピラジン、チオフェン、フラン、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾールおよびこれらの組合わせから成る連結基であり、更に好ましくは単結合、ベンゼン、チオフェンおよびこれらの組合わせから成る連結基であり、特に好ましくは単結合、ベンゼンおよびこれらの組合わせから成る連結基であり、最も好ましくは単結合である。L₁、L₂、L₃は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用できる。

【0067】

Yは窒素原子または1, 3, 5-ベンゼントリイル基を表すが、後者は2, 4, 6位に置換基を有してもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリール基、ハロゲン原子などが挙げられる。Yとして好ましくは窒素原子または無置換1, 3, 5-ベンゼントリイ

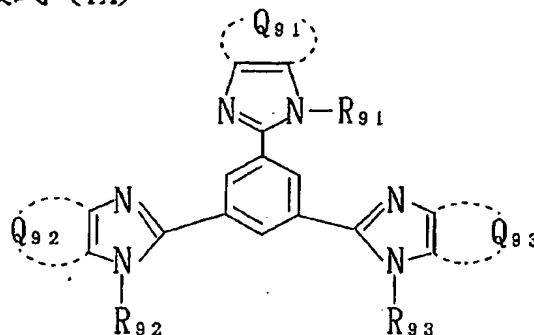
出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 6 2 1 0

ル基であり、より好ましくは無置換1, 3, 5-ベンゼントリイル基である。一般式 (II I) で表される化合物のうち、特に好ましくは下記一般式 (IX) で表される化合物である。

【0068】

【化24】

一般式 (IX)



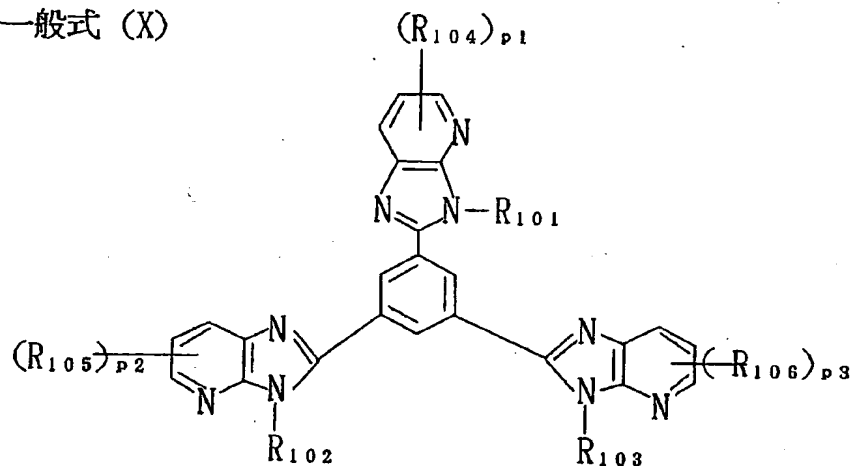
【0069】

式中、R₉₁、R₉₂およびR₉₃は、それぞれ一般式 (III) におけるRと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Q₉₁、Q₉₂およびQ₉₃は、それぞれ一般式 (V) におけるQ₅と同義であり、また好ましい範囲も同様である。一般式 (III) で表される化合物のうち、最も好ましくは下記一般式 (X) で表される化合物である。

【0070】

【化25】

一般式 (X)



【0071】

式中、R₁₀₁、R₁₀₂およびR₁₀₃は、それぞれ一般式 (X) におけるRと同義であり、また好ましい範囲も同様である。R₁₀₄、R₁₀₅およびR₁₀₆は、それぞれ置換基を表し、置換基としては一般式 (I) におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。また可能な場合、置換基同士が連結して環を形成してもよい。p₁、p₂およびp₃は、それぞれ0ないし3の整数を表し、好ましくは0ないし2、より好ましくは0または1、更に好ましくは0である。

【0072】

次に一般式 (XI) について説明する。m、Lは、それぞれ一般式 (I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Q₃は一般式 (III) におけるそれと同

義であり、また好ましい範囲も同様である。R₁₁は水素原子または置換基を表す。R₁₁で表される置換基としては例えば一般式(I)におけるAで表されるヘテロ環基の置換基として挙げたものが適用できる。R₁₁で表される置換基として好ましくは、脂肪族炭化水素基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくは、アルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、i s o-プロピル、t e r t-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、3-トリフルオロメチルフェニル、ペンタフルオロフェニル、1-ナフチル、2-ナフチルなどが挙げられる。)、芳香族ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは炭素数2~10の芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子の少なくとも一つを含む芳香族ヘテロ環基である。芳香族ヘテロ環としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾリン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、チアゾリジン、チアゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、イソチアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、イソオキサゾール、セレナゾール、ベンズセレナゾール、ナフトセレナゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、インドール、インドレニン、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インダゾール、プリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、フェナントリジン、プテリジン、フェナントロリン、テトラザインデン、カルバゾールなどが挙げられ、好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、キノリン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリンであり、より好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、キノリンであり、更に好ましくはキノリンである。)であり、更に好ましくはアリール基、芳香族ヘテロ環基である。R₁₁で表される置換基は、更に置換されてもよく、また可能な場合には連結して環を形成してもよい。

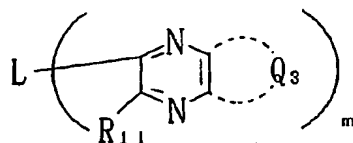
【0073】

一般式(XI)で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式(XII)で表される化合物である。

【0074】

【化26】

一般式(XI)



【0075】

式中、m、Lは、それぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Q₁₂は一般式(IV)におけるQ₄と同義であり、また好ましい範囲も同様である。R₁₁は一般式(XI)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

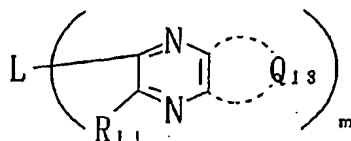
【0076】

一般式(XI)で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式(XIII)で表される化合物である。

【0077】

【化27】

一般式 (XIII)



【0078】

式中、 m 、 L は、それぞれ一般式 (I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 Q_{13} は一般式 (V) における Q_5 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R_{11} は一般式 (XI) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

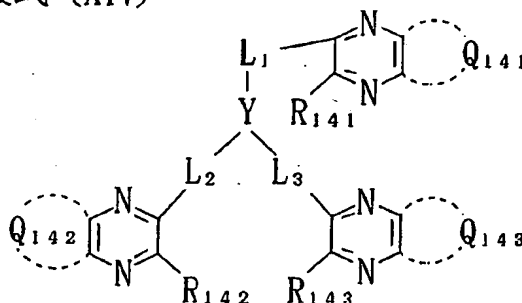
【0079】

一般式 (XI) で表される化合物のうち、特に好ましくは下記一般式 (XIV) で表される化合物である。

【0080】

【化28】

一般式 (XIV)



【0081】

式中、 L_1 、 L_2 、 L_3 および Y は、それぞれ一般式 (VIII) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 Q_{141} 、 Q_{142} および Q_{143} は、それぞれ一般式 (V) における Q_5 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R_{141} 、 R_{142} および R_{143} は、それぞれ一般式 (XI) における R_{11} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

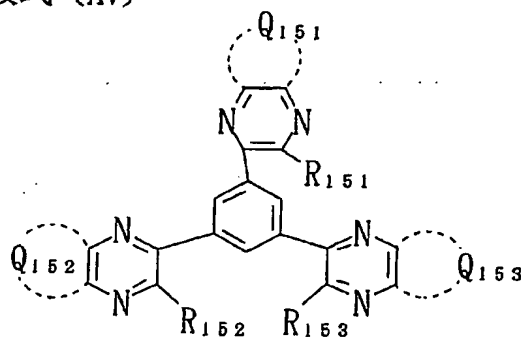
【0082】

一般式 (XI) で表される化合物のうち、最も好ましくは下記一般式 (XV) で表される化合物である。

【0083】

【化 29】

一般式 (XV)



【0084】

式中、 Q_{151} 、 Q_{152} および Q_{153} は、それぞれ一般式 (V) における Q_5 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R_{151} 、 R_{152} および R_{153} は、それぞれ一般式 (XI) における R_{11} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

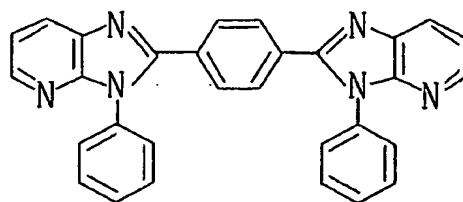
【0085】

以下に本発明の一般式 (I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

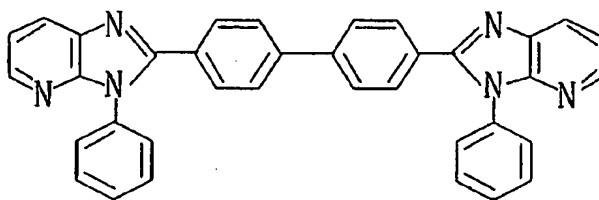
【0086】

【化 30】

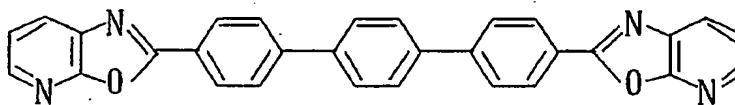
1.



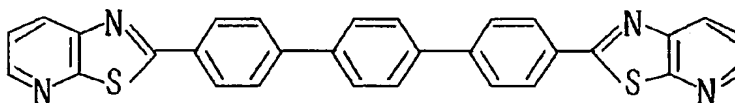
2.



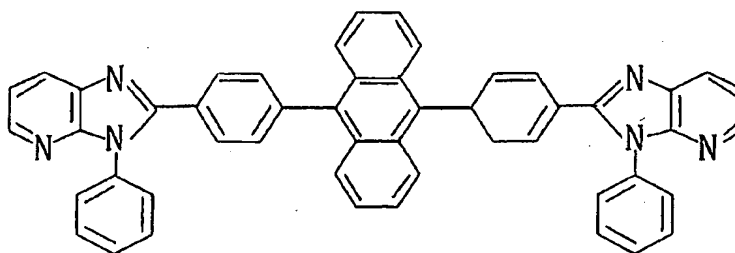
3.



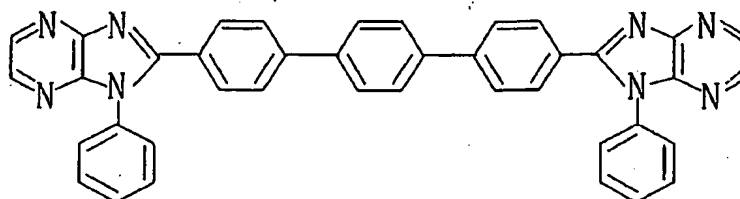
4.



5.



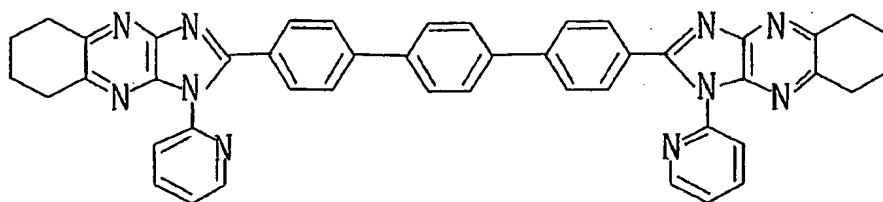
6.



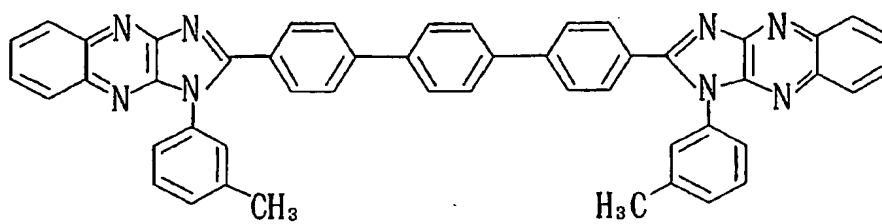
【0087】

【化 31】

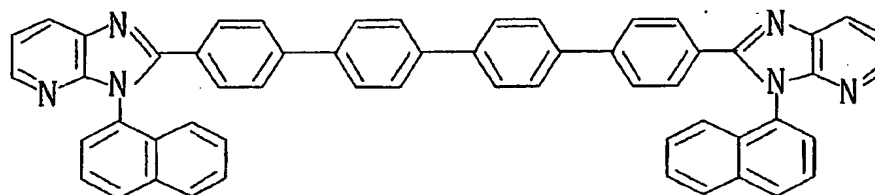
7.



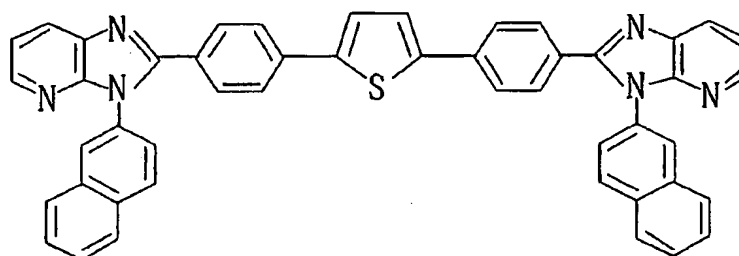
8.



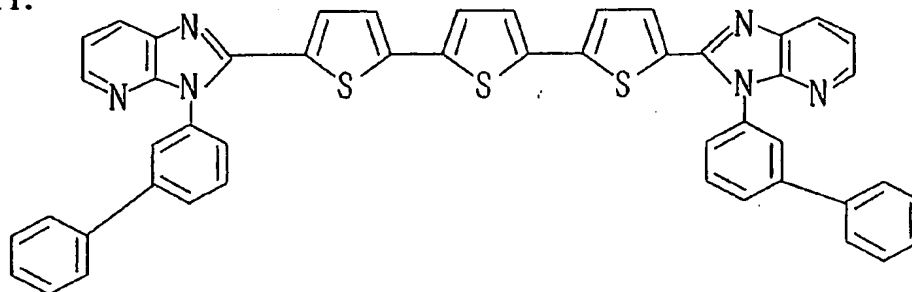
9.



10.



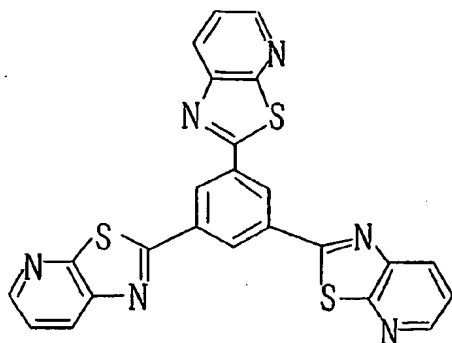
11.



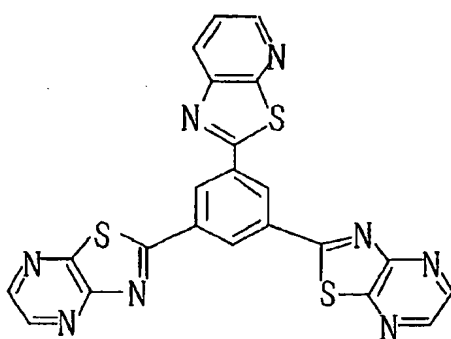
【0088】

【化 32】

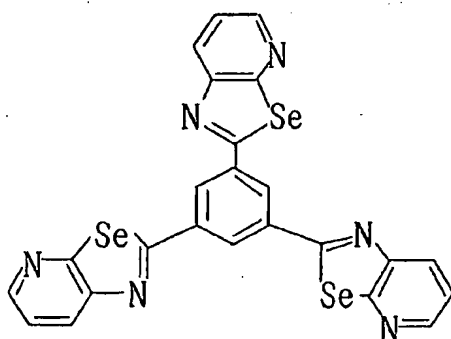
12.



13.



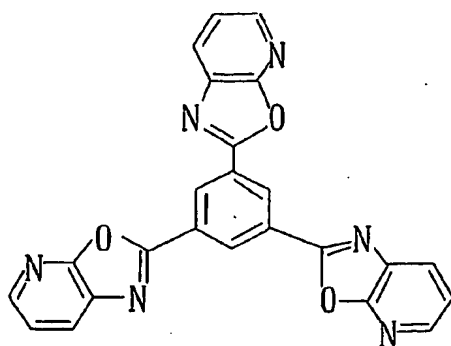
14.



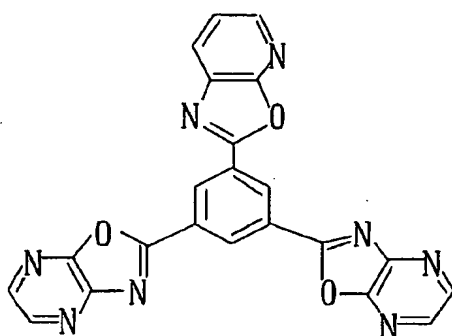
【0089】

【化 33】

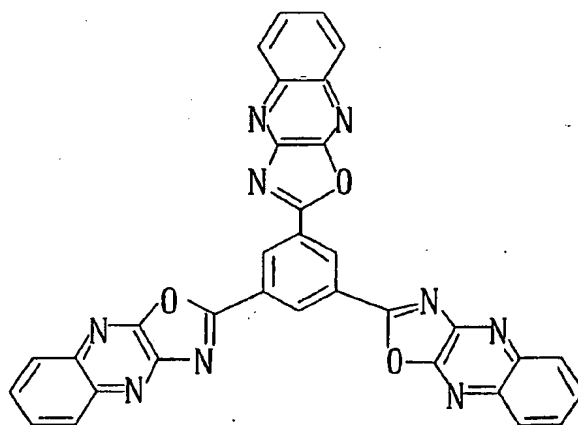
15.



16.



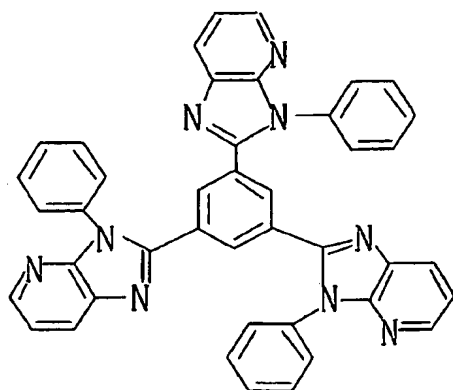
17.



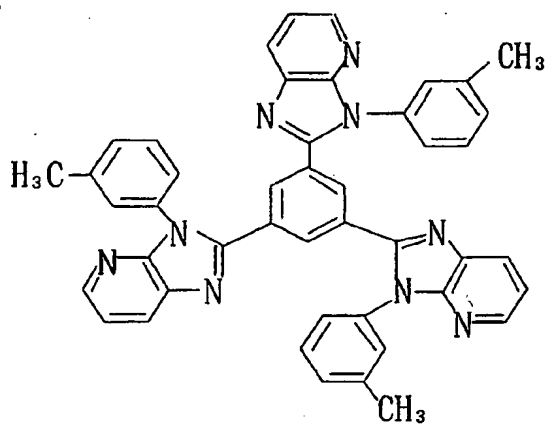
【0090】

【化 3 4】

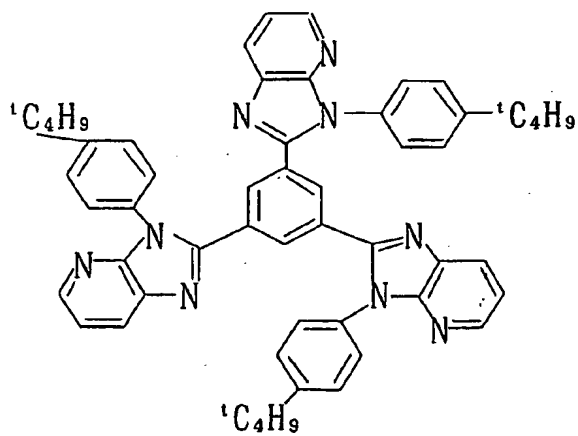
18.



19.



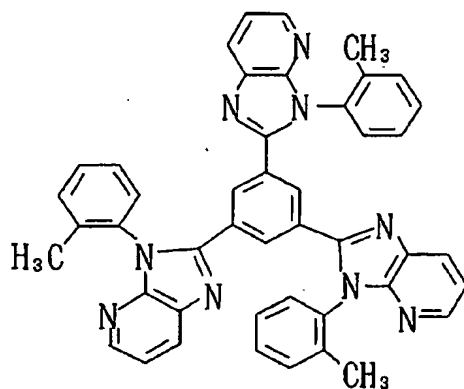
20.



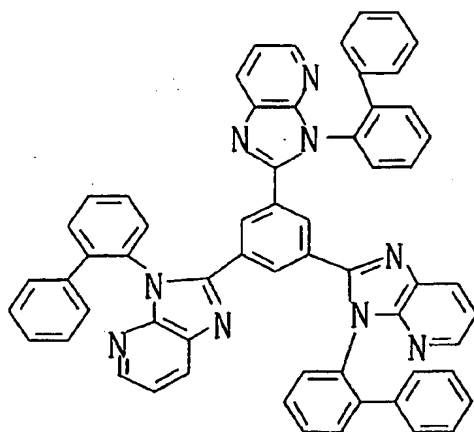
【0091】

【化 35】

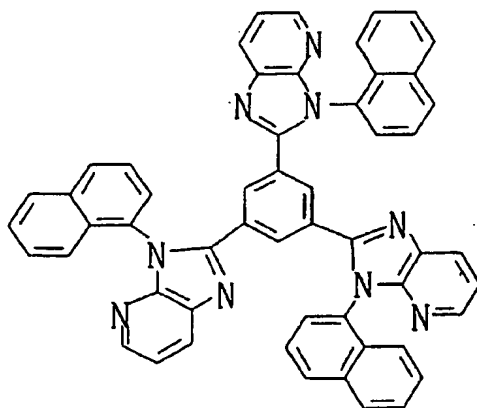
21.



22.



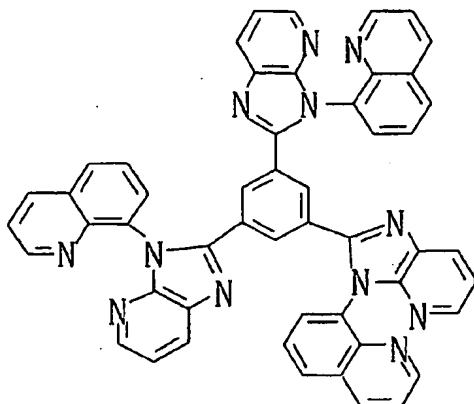
23.



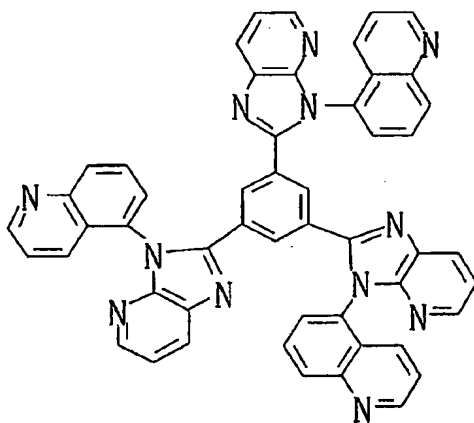
【0092】

【化 36】

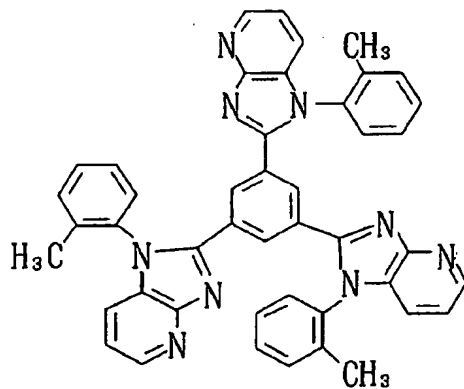
24.



25.



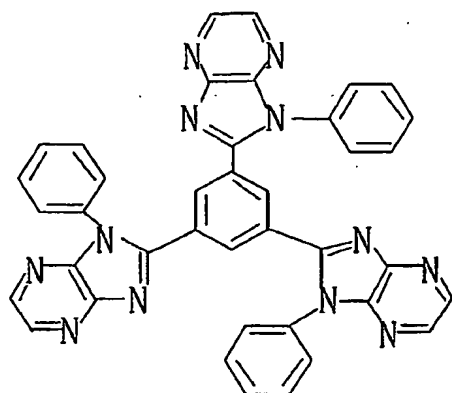
26.



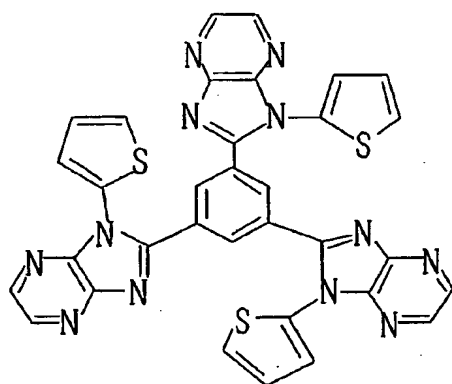
【0093】

【化 37】

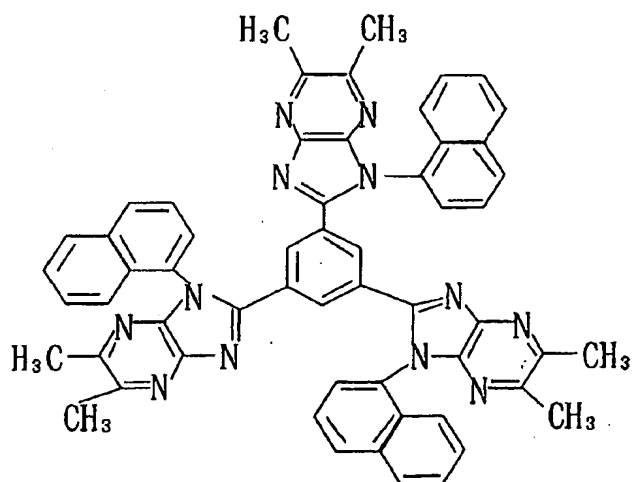
27.



28.



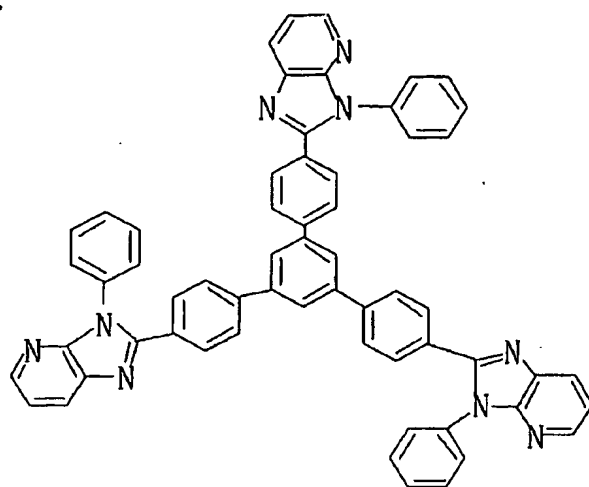
29.



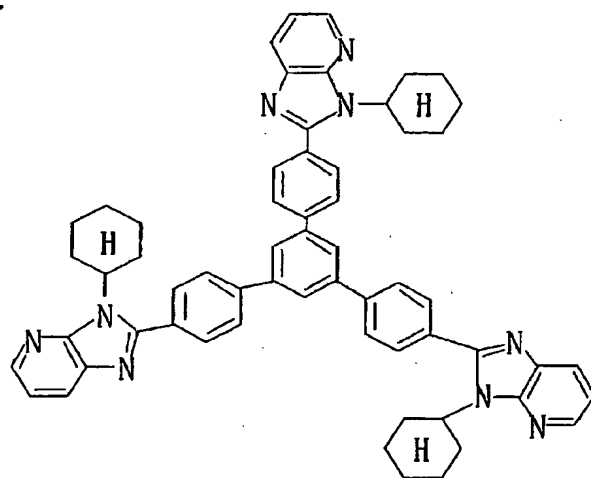
【0094】

【化 38】

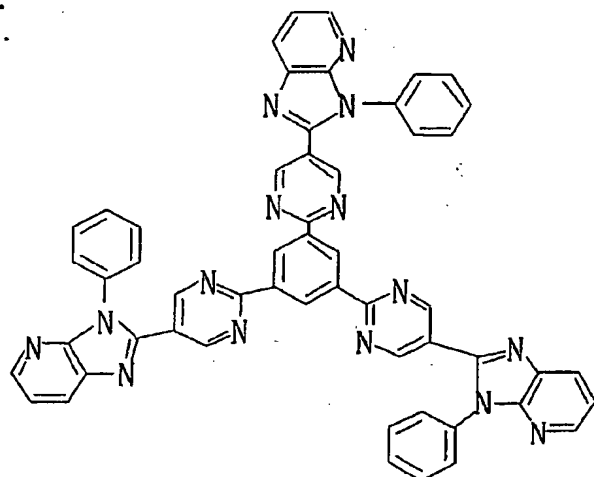
30.



31.



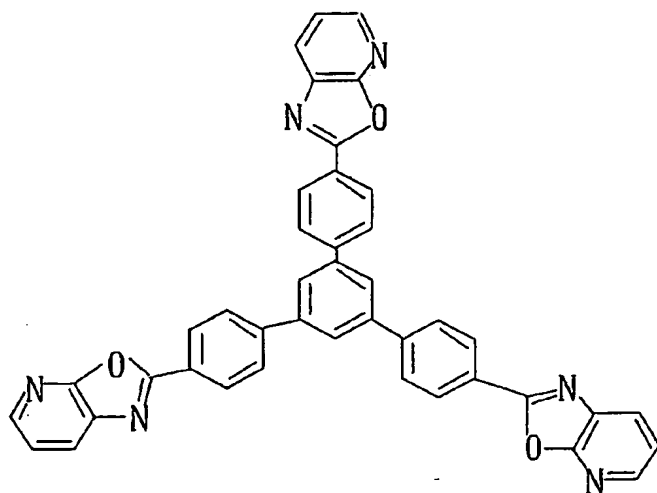
32.



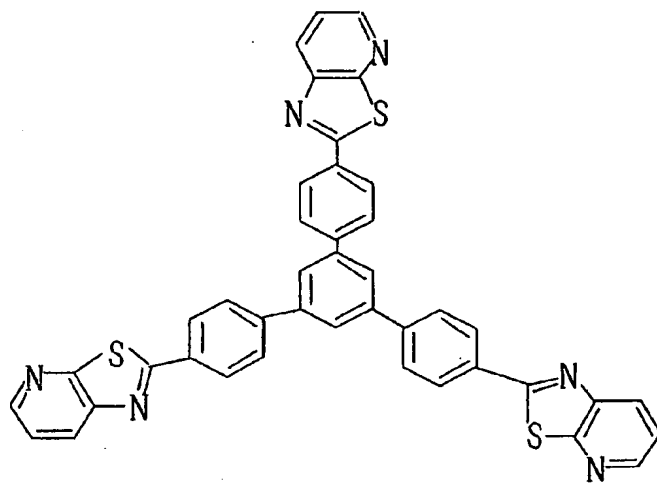
【0095】

【化 39】

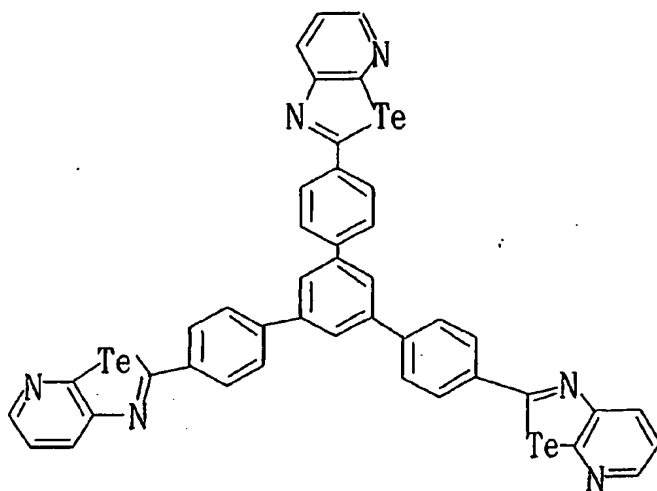
33.



34.



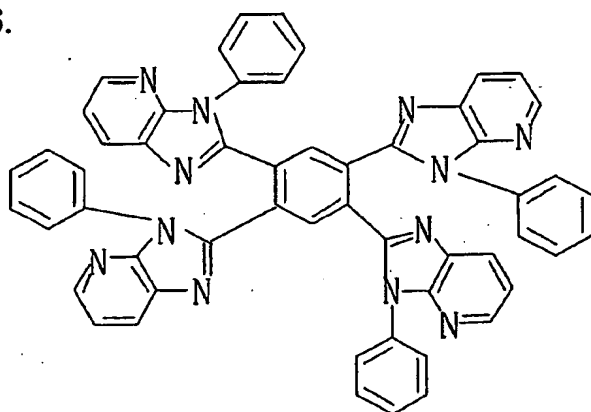
35.



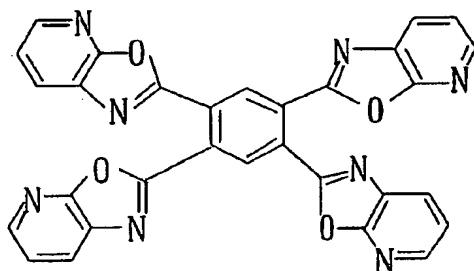
【0096】

【化40】

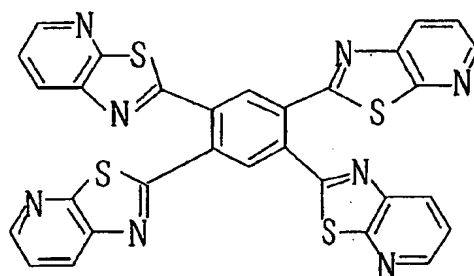
36.



37.



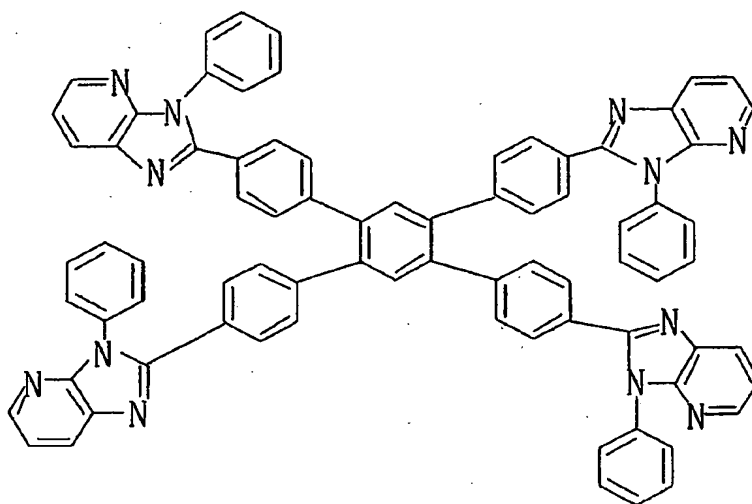
38.



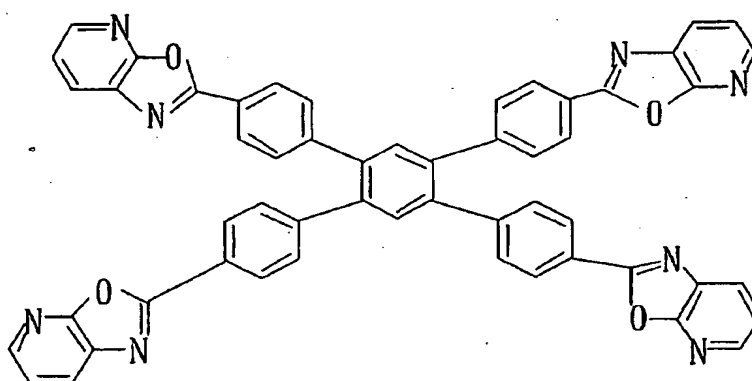
【0097】

【化 41】

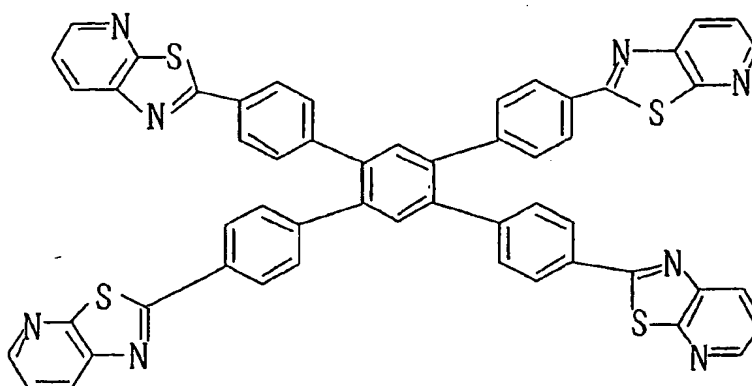
39.



40.



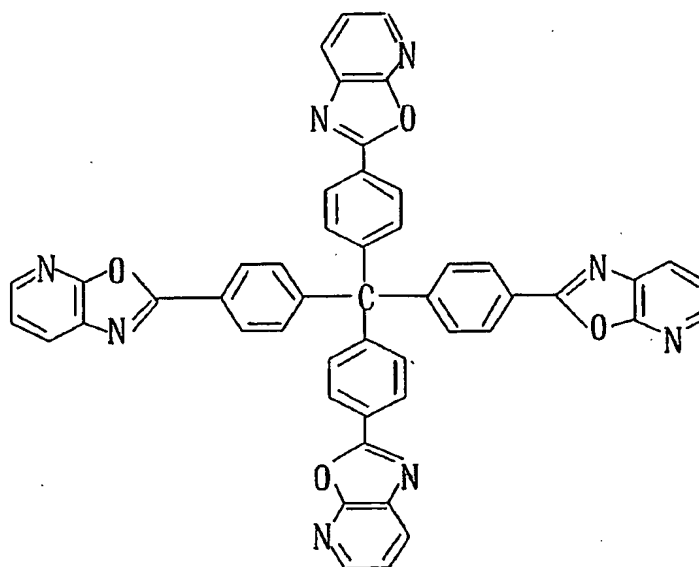
41.



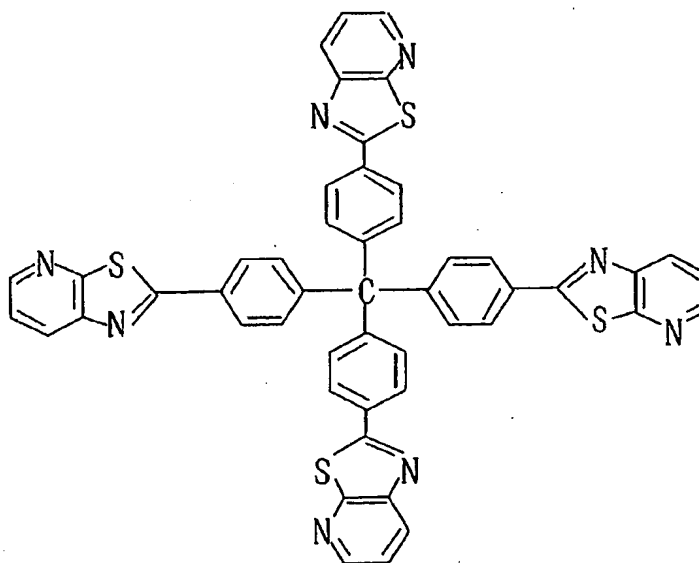
【0098】

【化 4 2】

42.



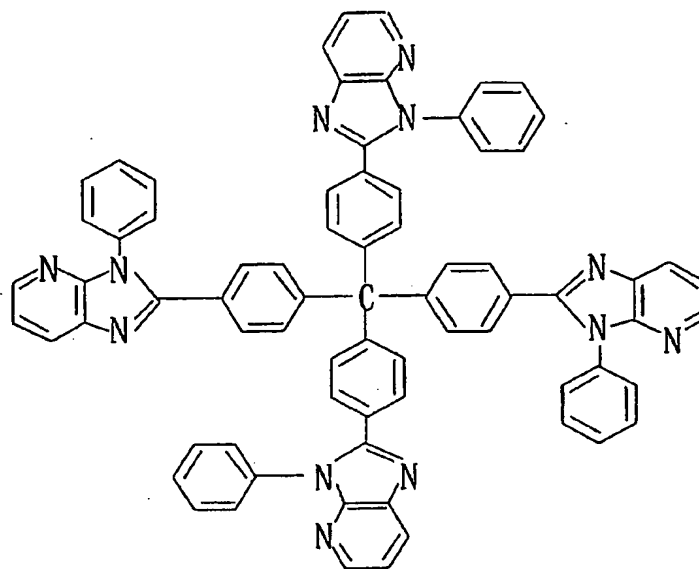
43.



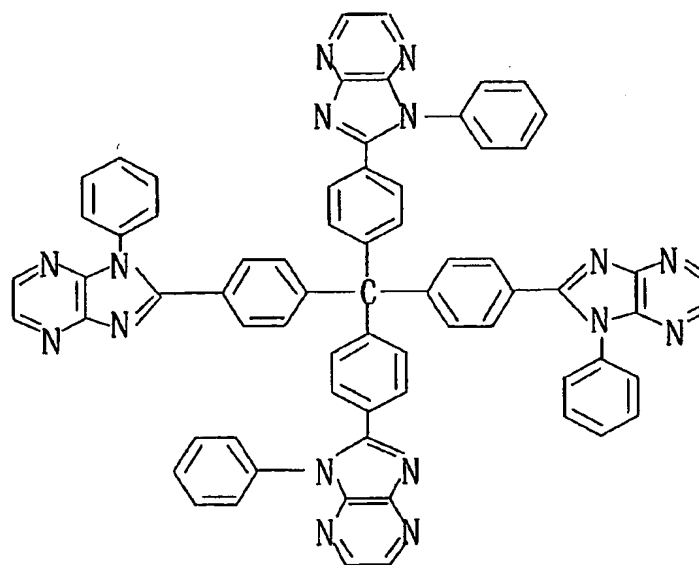
【0099】

【化 4 3】

44.



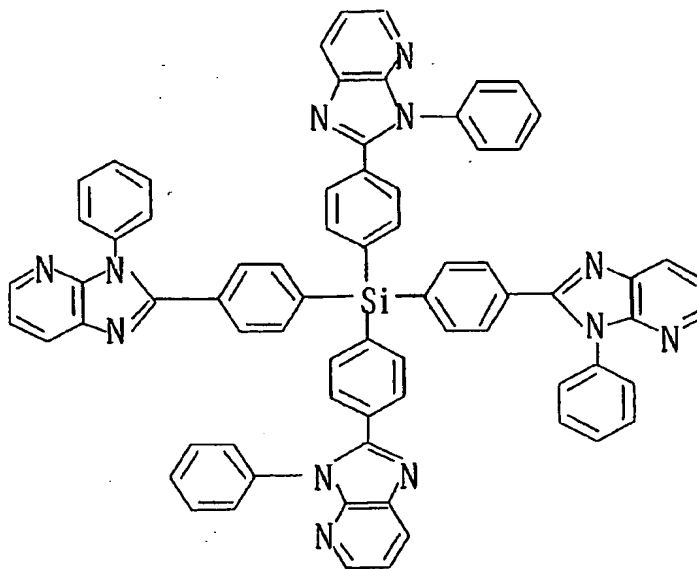
45.



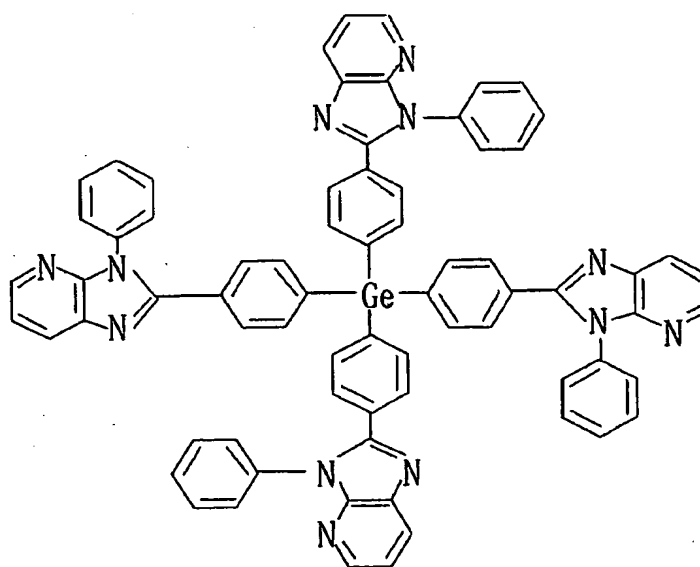
【0100】

【化 4 4】

46.



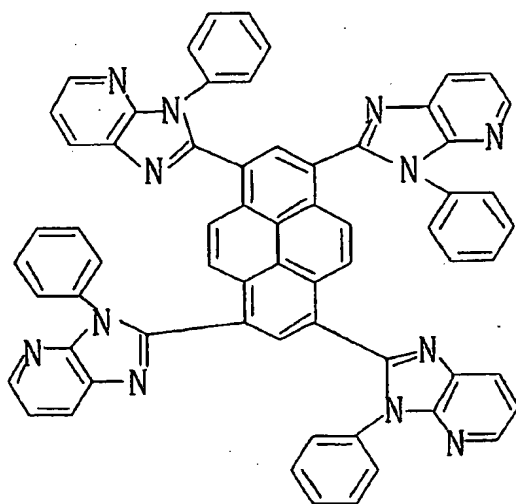
47.



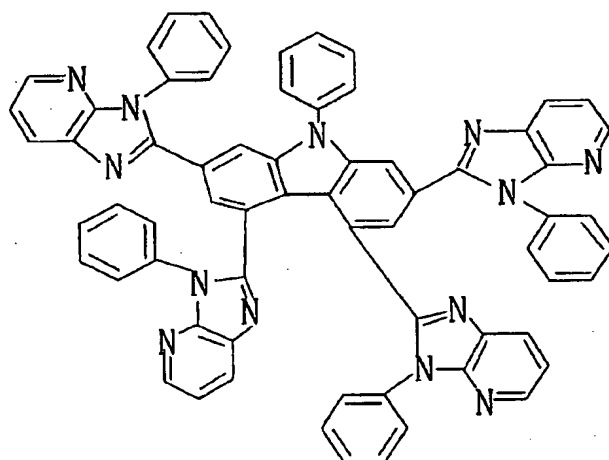
【0 1 0 1】

【化 4 5】

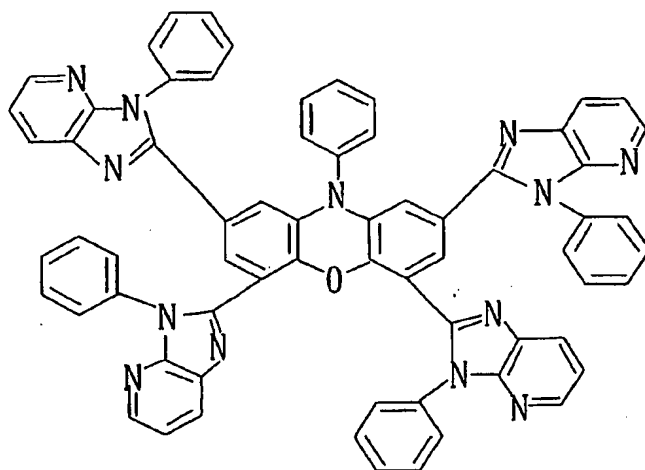
48.



49.



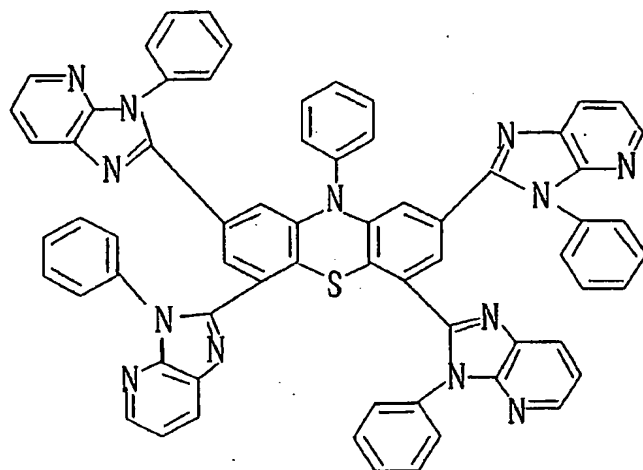
50.



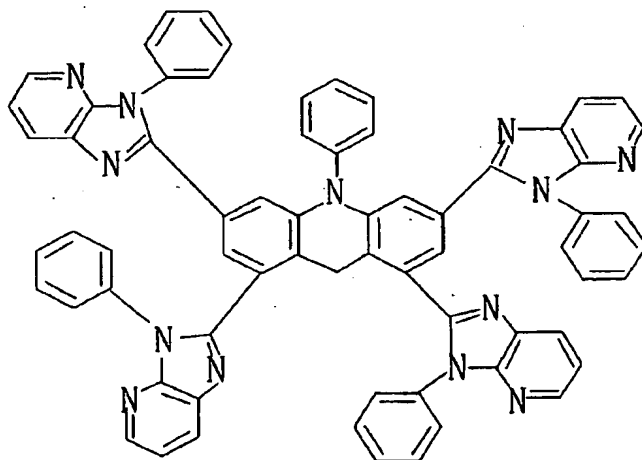
【0 1 0 2】

【化 46】

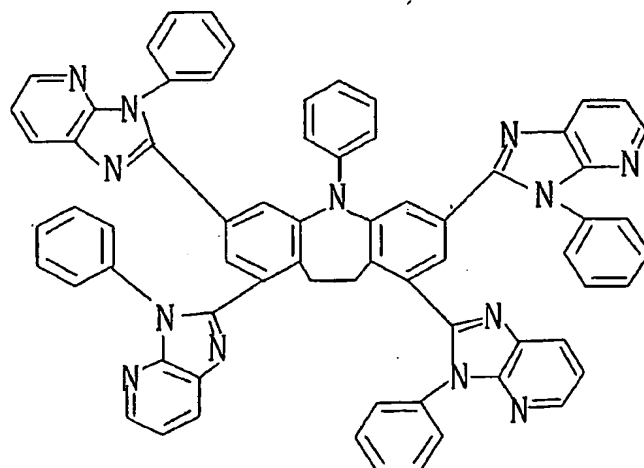
51.



52.



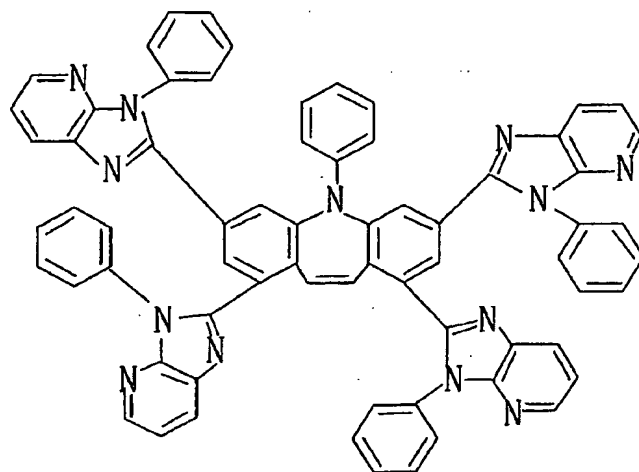
53.



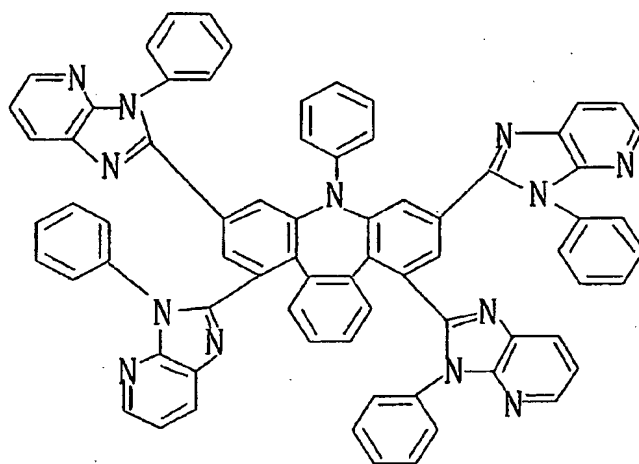
【0103】

【化 47】

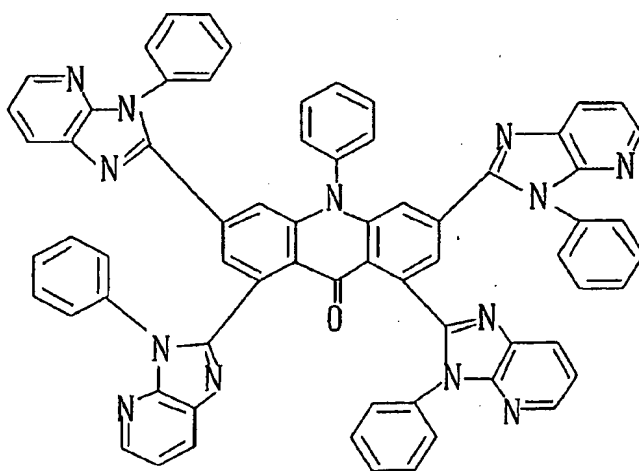
54.



55.



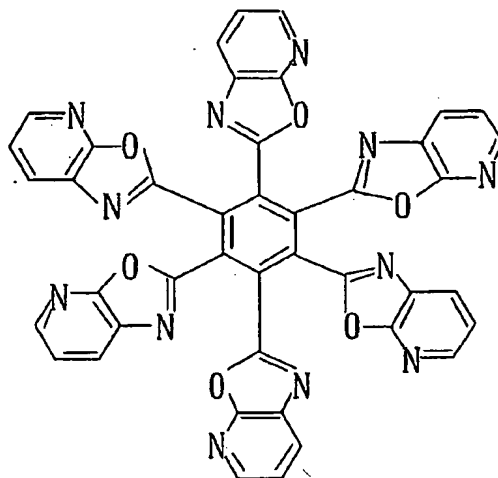
56.



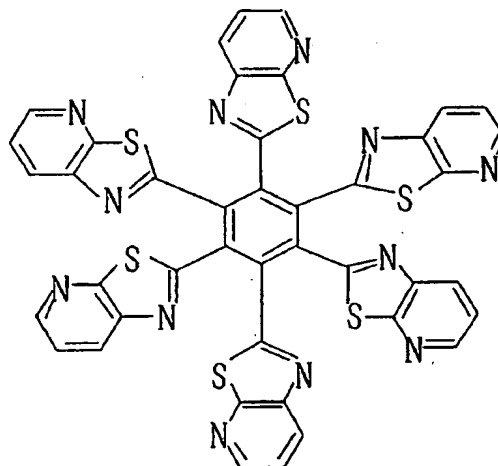
【0104】

【化48】

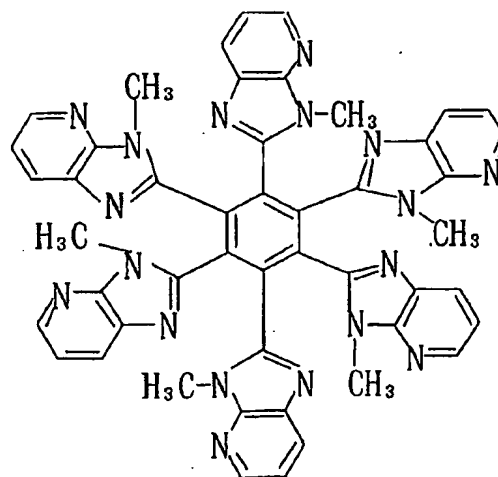
57.



58.



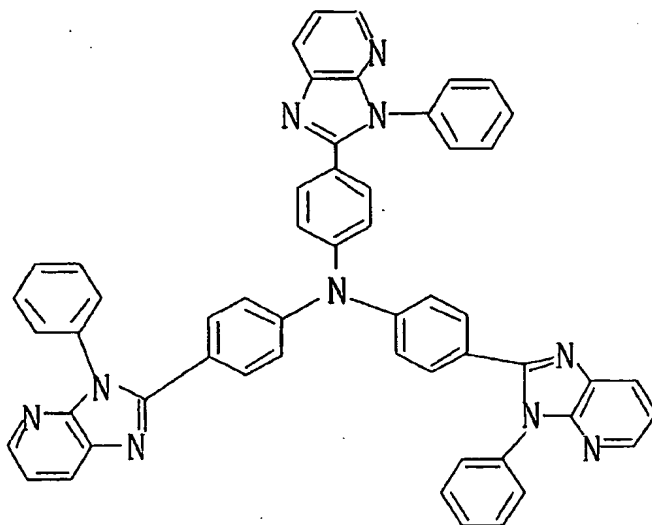
59.



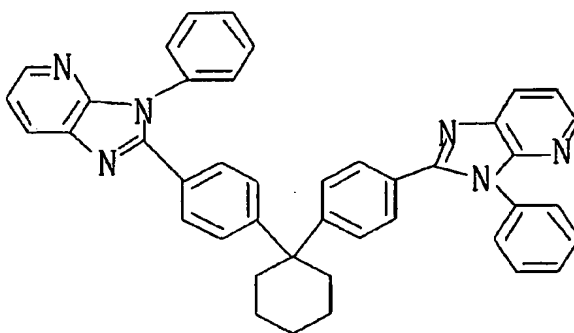
【0105】

【化49】

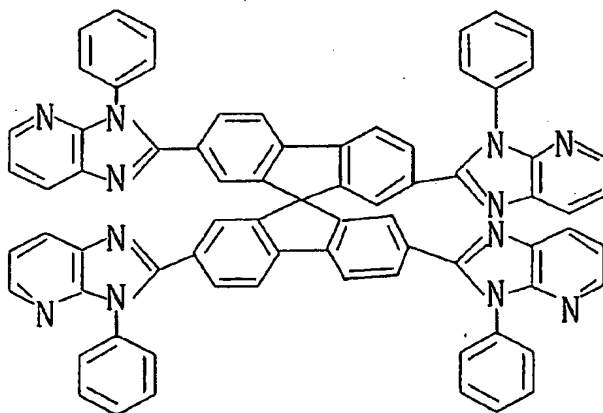
60.



61.



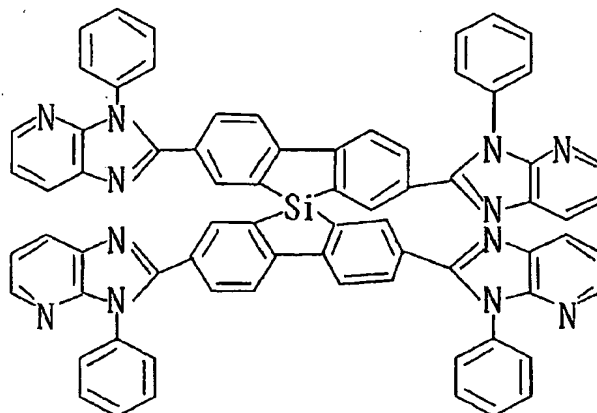
62.



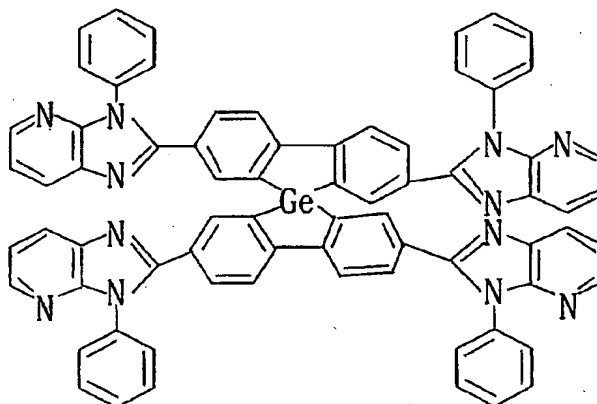
【0106】

【化50】

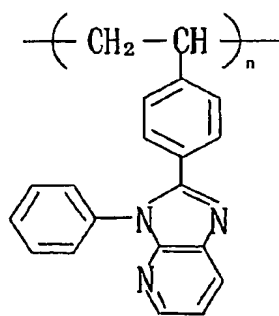
63.



64.



65.

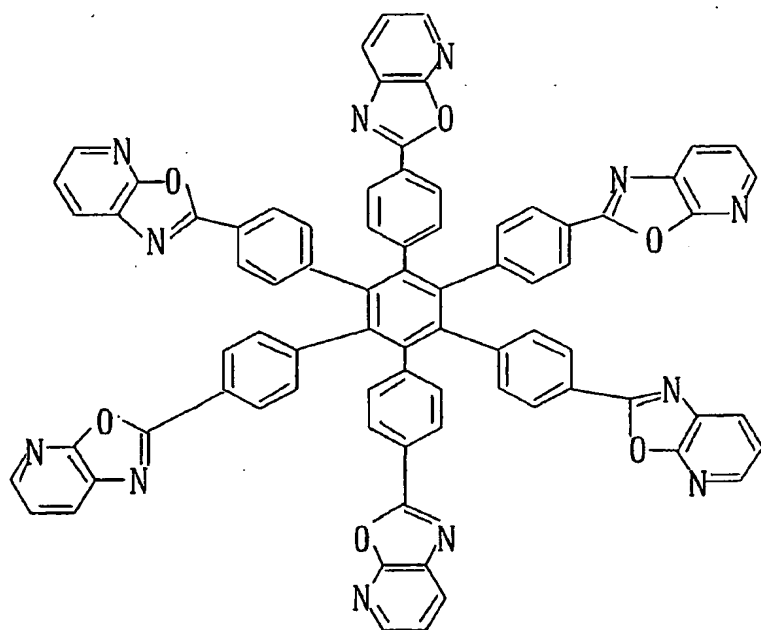


質量平均分子量 16,500
(ポリスチレン換算)

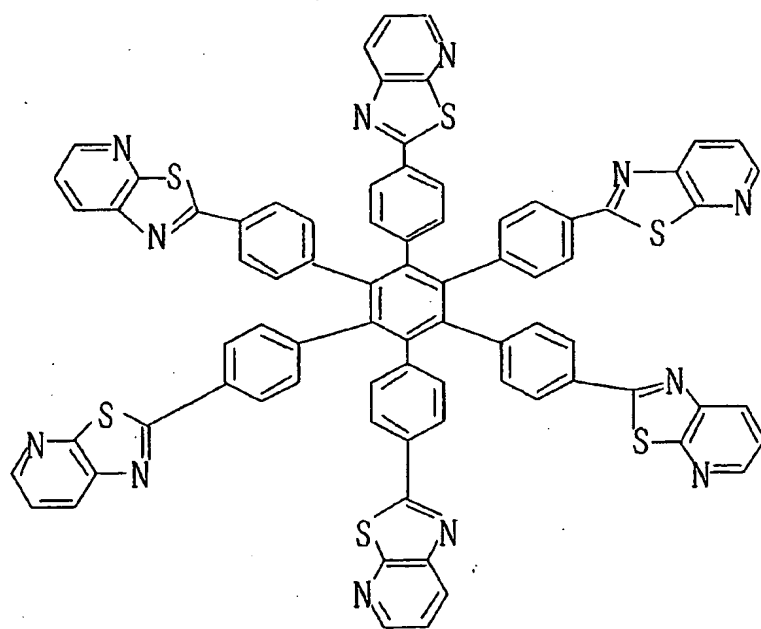
【0107】

【化 51】

66.



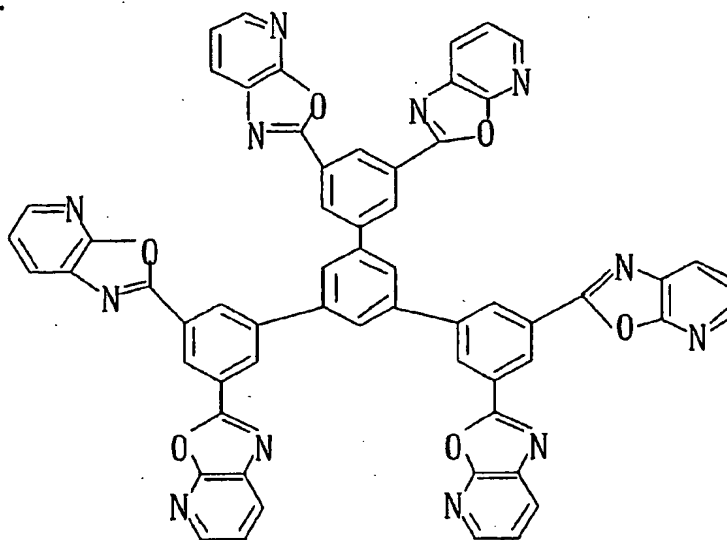
67.



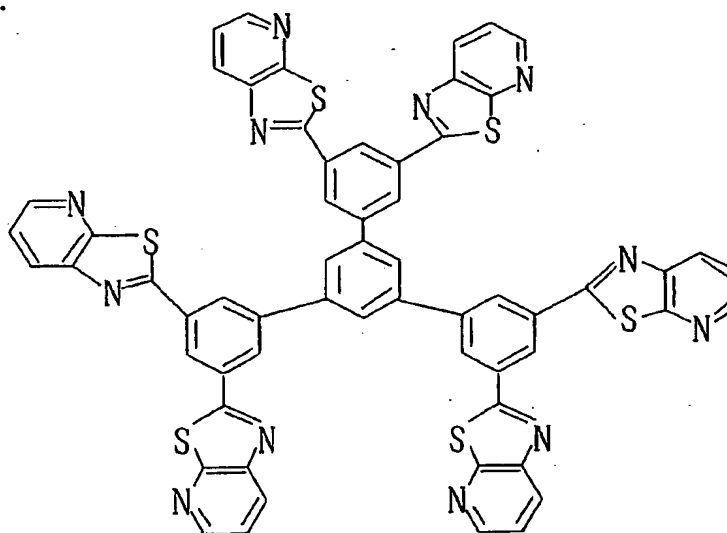
【0108】

【化 52】

68.



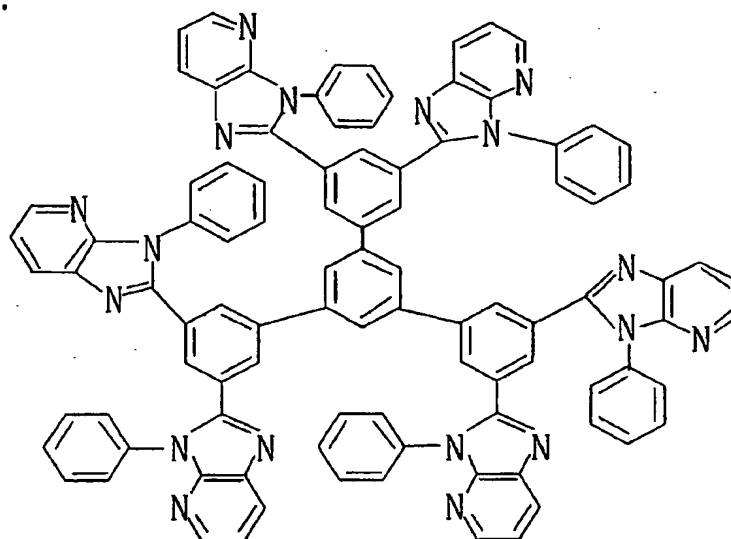
69.



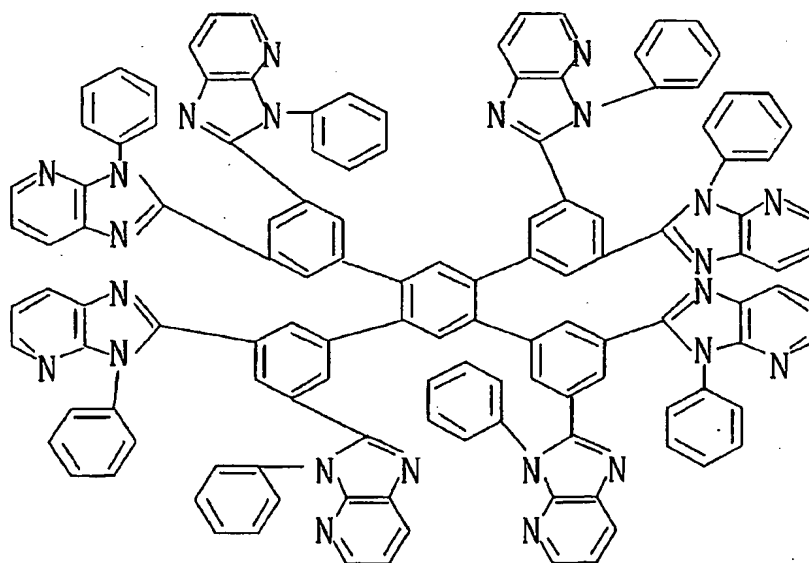
【0109】

【化53】

70.



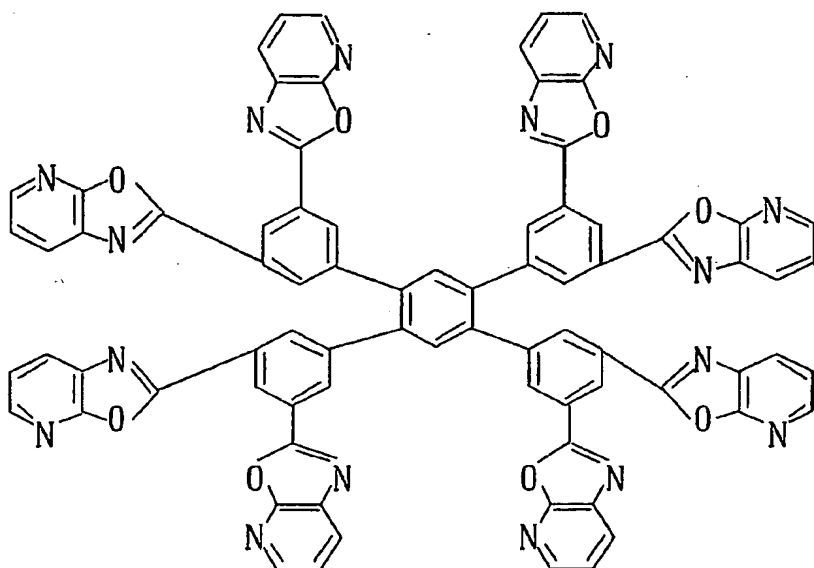
71.



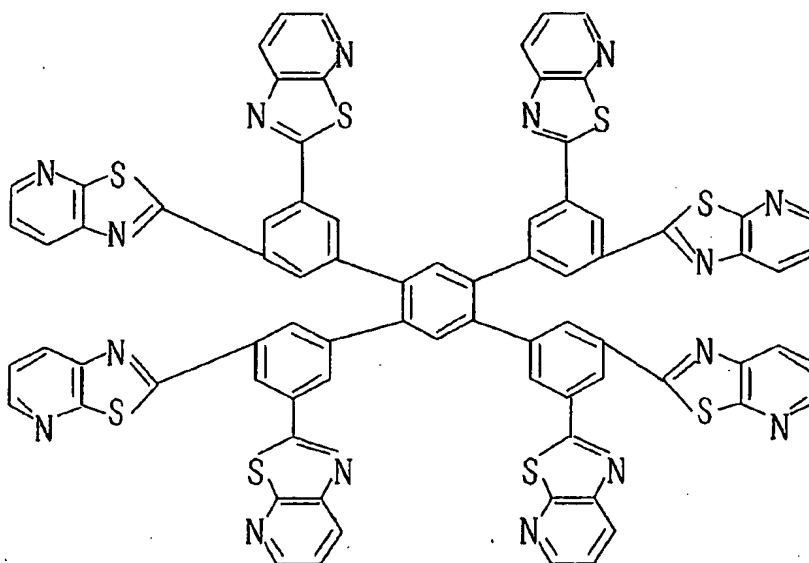
【0110】

【化 5 4】

72.



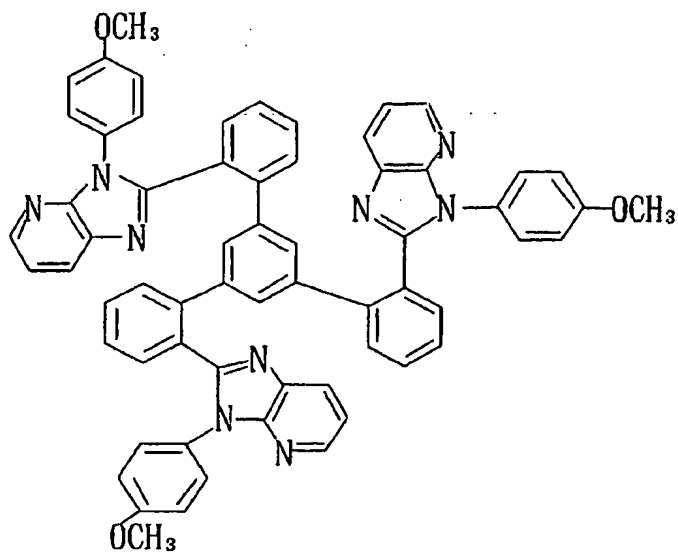
73.



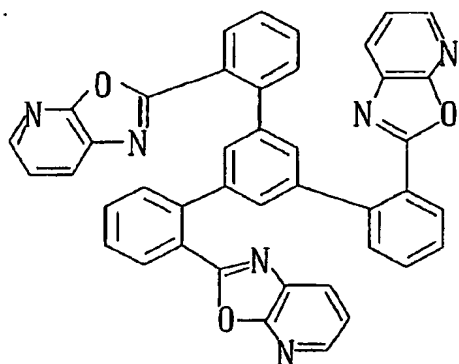
【0 1 1 1】

【化 5 5】

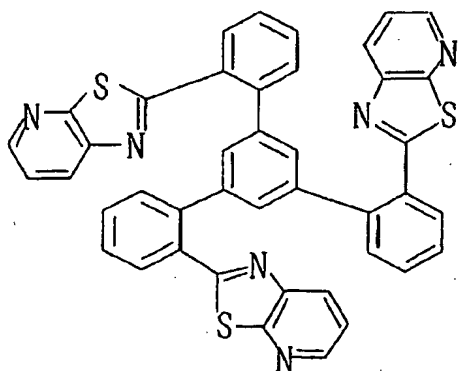
74.



75.



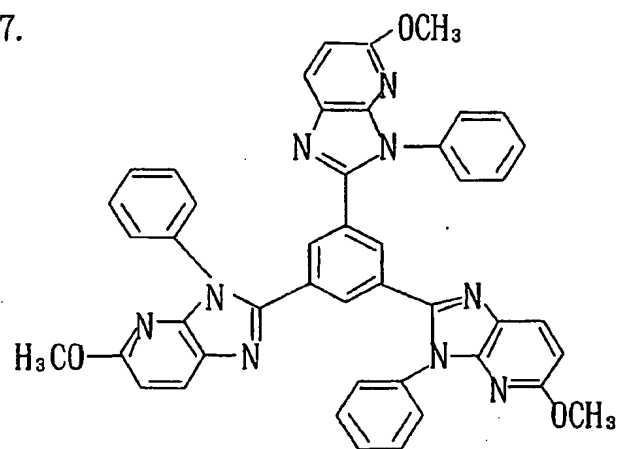
76.



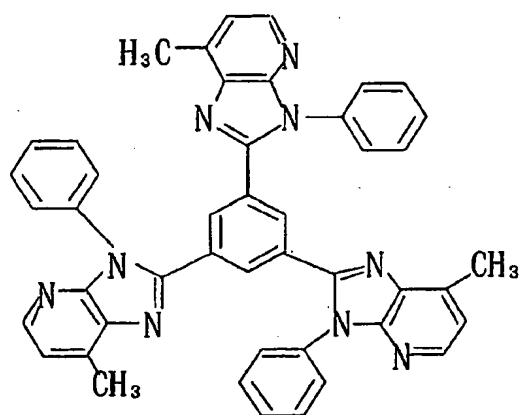
【0 1 1 2】

【化56】

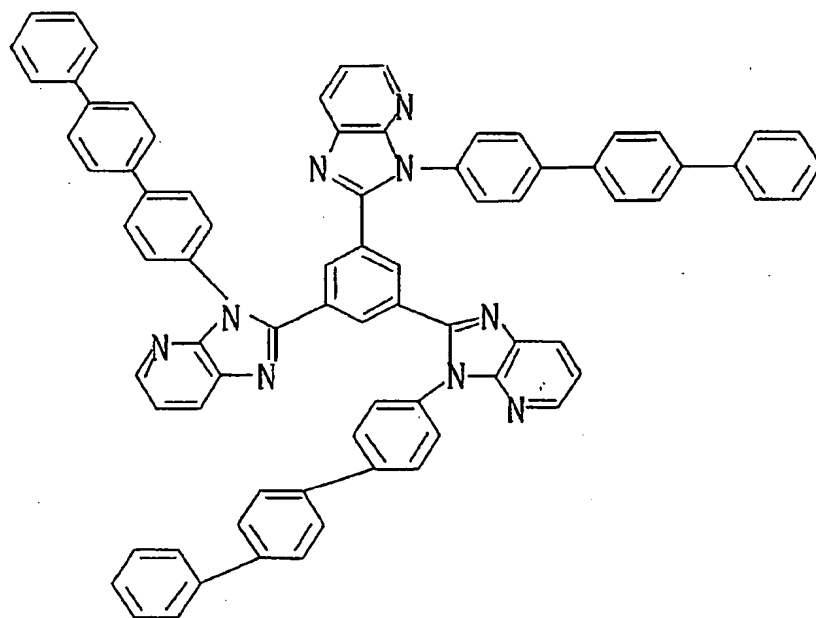
77.



78.



79.

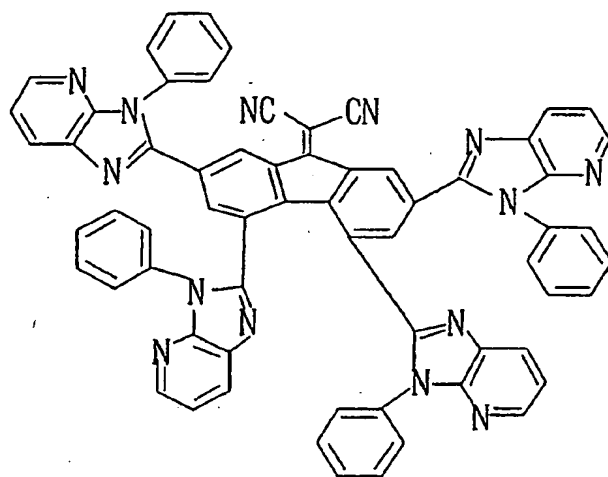


【0113】

出証特 2005-3036210

【化 57】

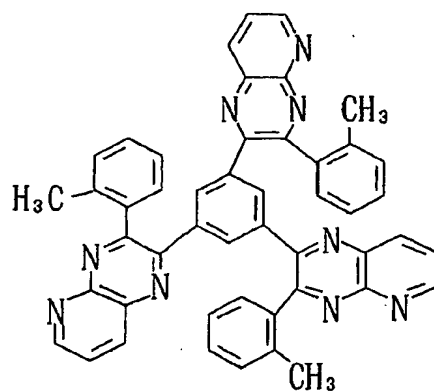
80.



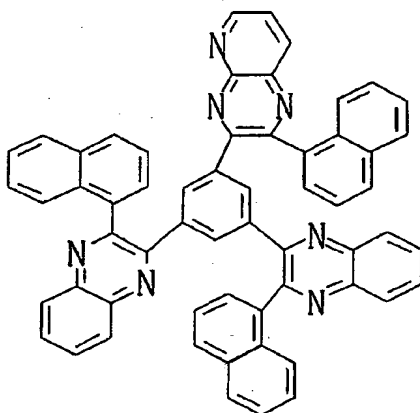
【0114】

【化 58】

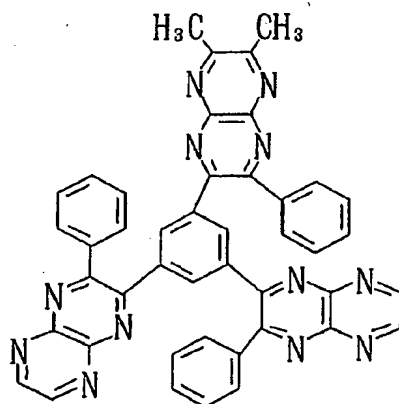
81.



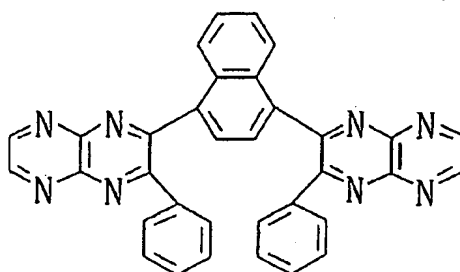
82.



83.



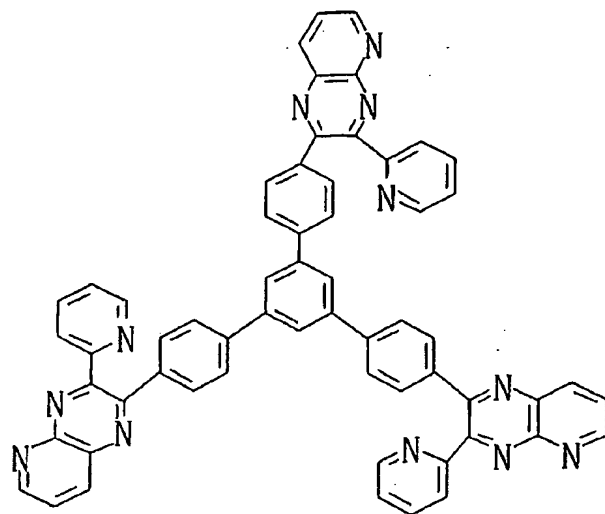
84.



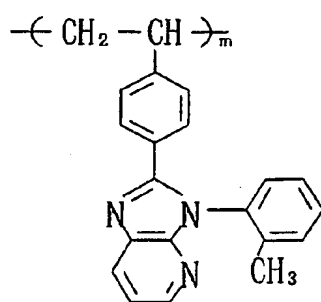
【0115】

【化59】

85.

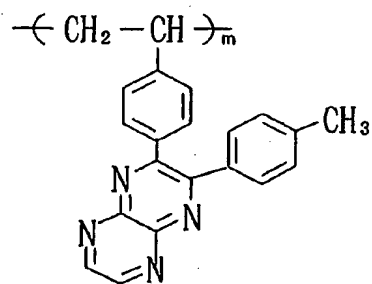


86.



質量平均分子量 21,000 (ポリスチレン換算)

87.

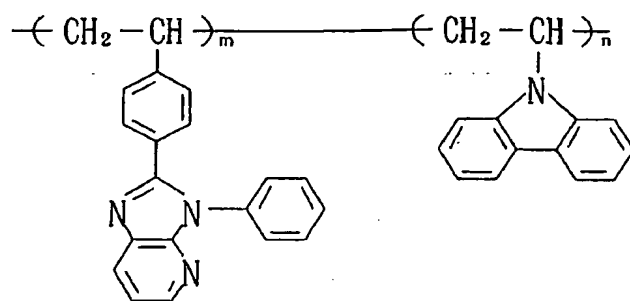


質量平均分子量 14,000 (ポリスチレン換算)

【0116】

【化 60】

88.



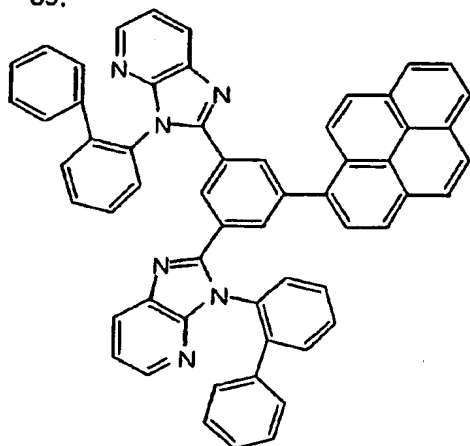
質量平均分子量 17,000 (ポリスチレン換算)

 $m : n = 1 : 1$ (モル比)

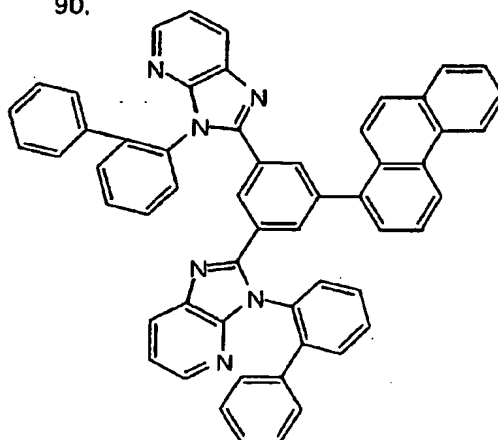
【0117】

【化61】

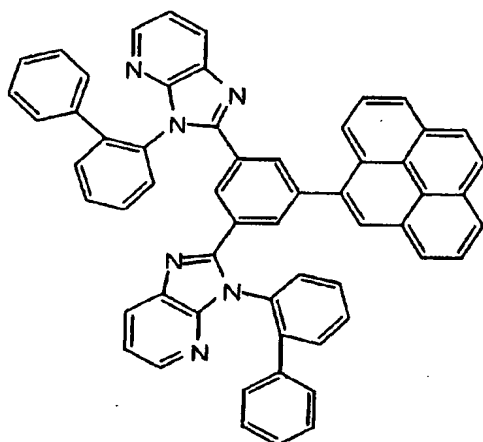
89.



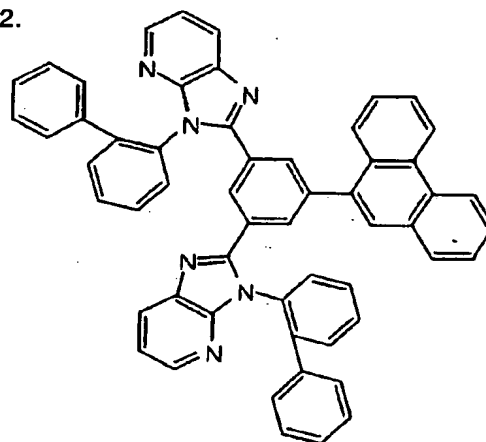
90.



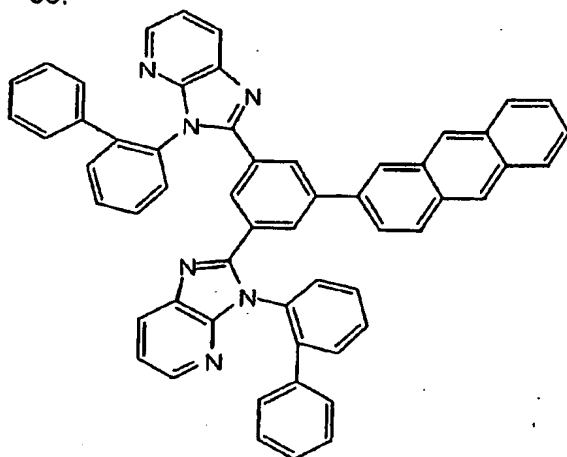
91.



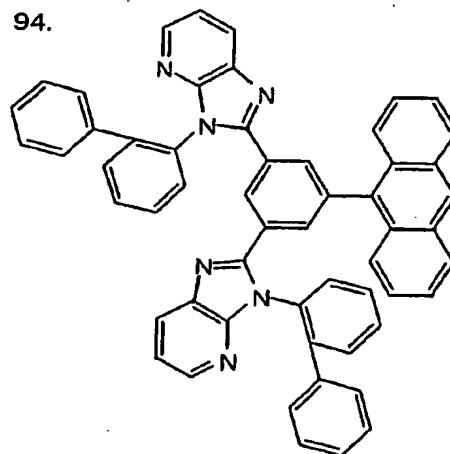
92.



93.



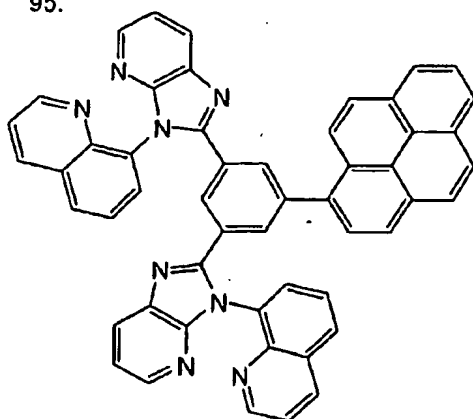
94.



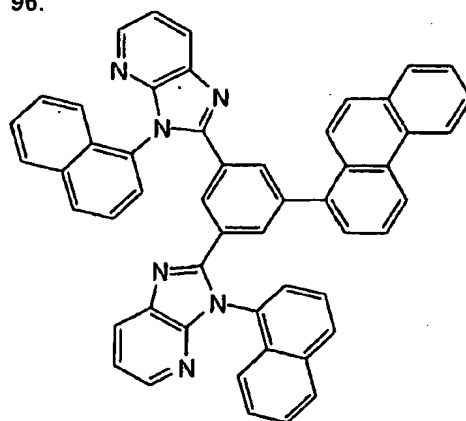
【0118】

【化 6 2】

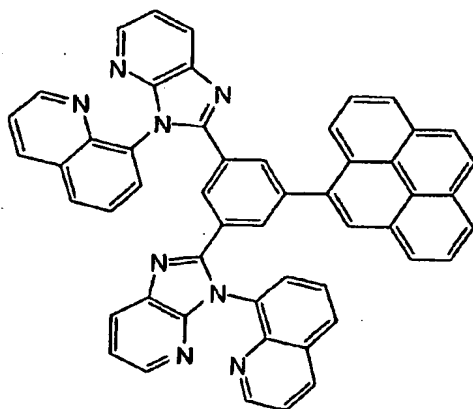
95.



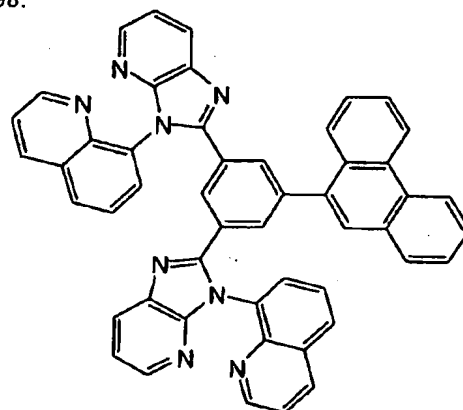
96.



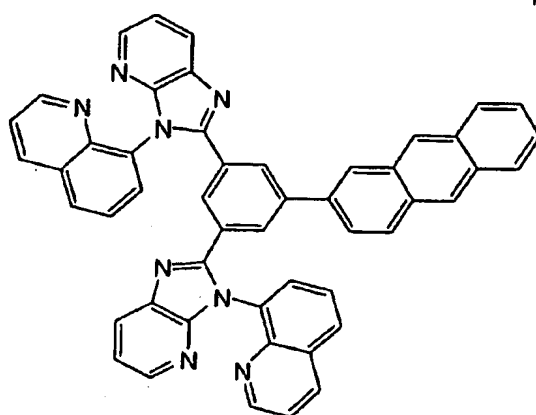
97.



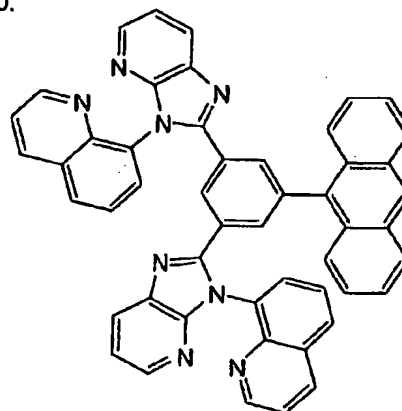
98.



99.



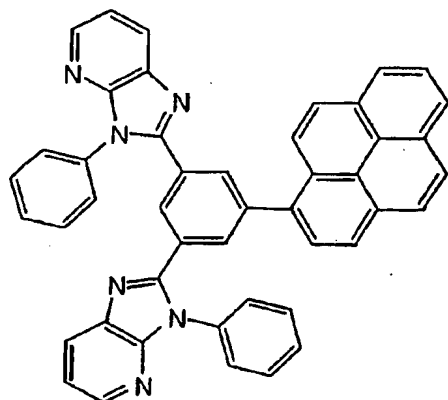
100.



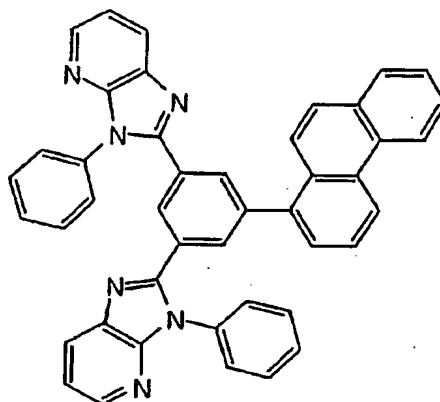
【0119】

【化 63】

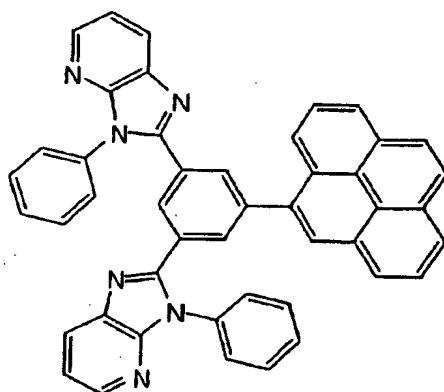
101.



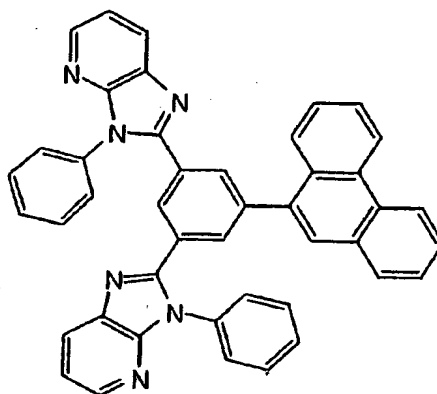
102.



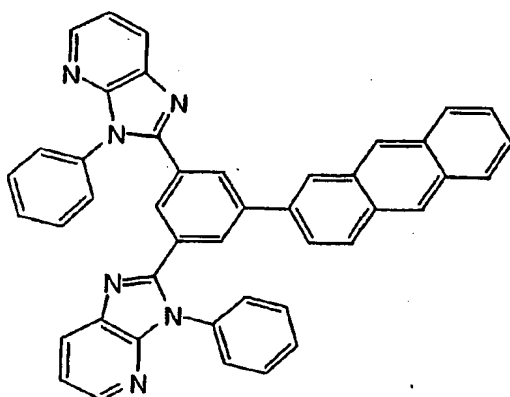
103.



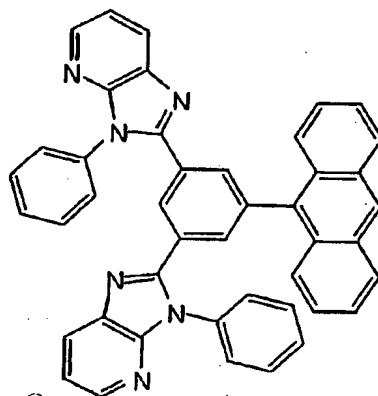
104.



105.



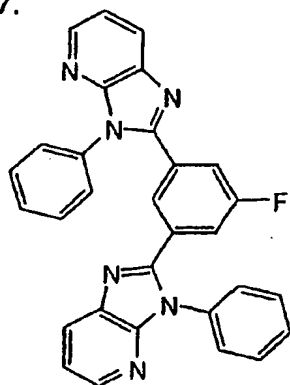
106.



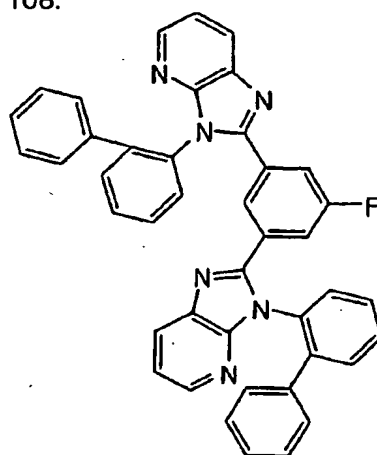
【0120】

【化 64】

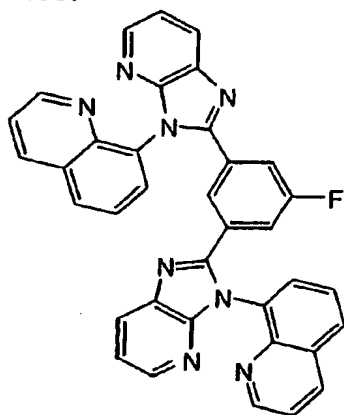
107.



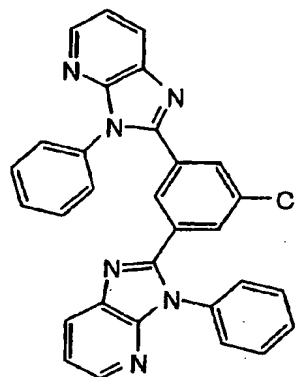
108.



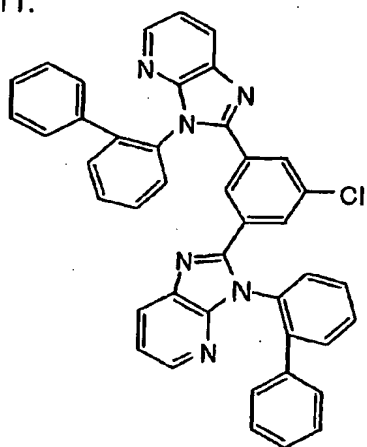
109.



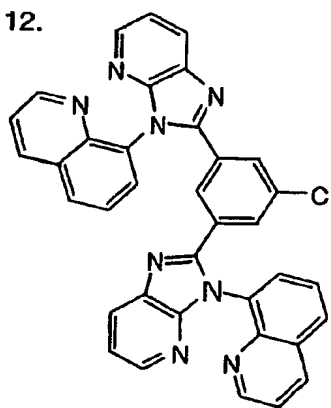
110.



111.



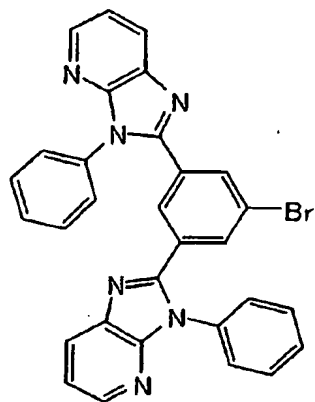
112.



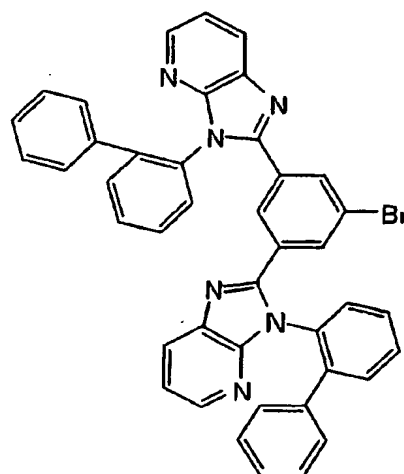
【0121】

【化65】

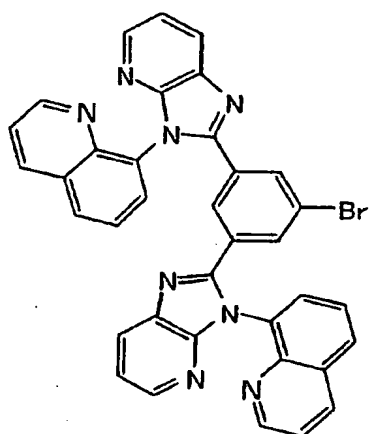
113.



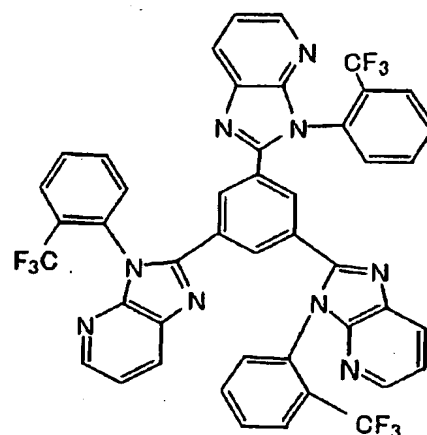
114.



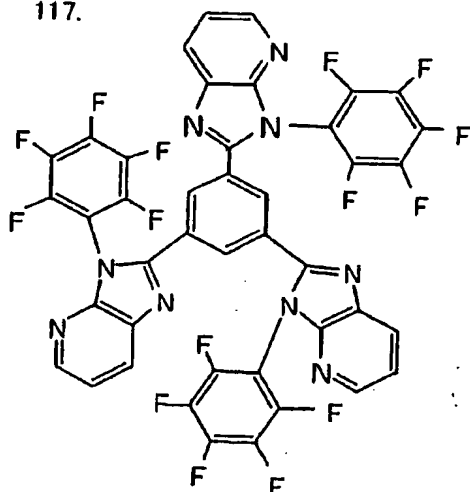
115.



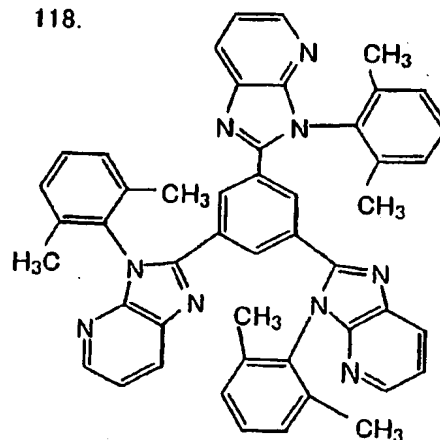
116.



117.



118.



【0122】

一般式 (I) ~ (XV) で表される本発明の化合物は、特公昭44-23025号、同4
出証特2005-3036210

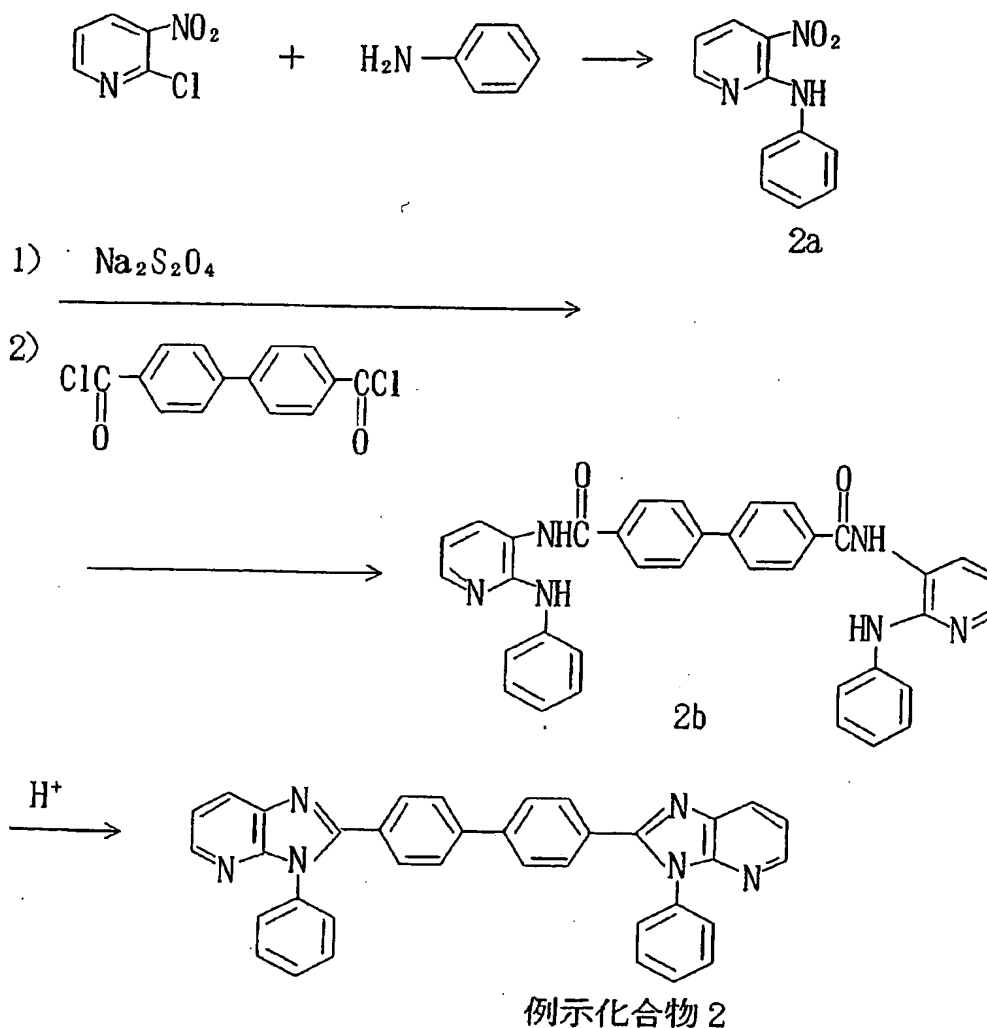
8-8842号、特開昭53-6331号、特開平10-92578号、米国特許3,449,255号、同5,766,779号、J. Am. Chem. Soc., 94, 2414 (1972)、Helv. Chim. Acta, 63, 413 (1980)、Liebigs Ann. Chem., 1423 (1982)などに記載の方法を参考にして合成できる。

【0123】

以下に本発明の化合物の合成法について具体例をもって説明する。
合成例1. 例示化合物2の合成

【0124】

【化66】



【0125】

1-1. 化合物2aの合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン50.8g (0.320モル)、炭酸カリウム90.8g (0.657モル)、ヨウ化銅(I)7.90g (0.0416モル)、トルエン300ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへ、アニリン45.7g (0.490モル)を加えた。5時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)にて精製した後、クロロホルム/ヘキサンにて再結晶することにより化合物2aを45.7g (0.21モ

出証特2005-3036210

ル) 得た。収率 66%

【0126】

1-2. 化合物 2b の合成

化合物 2a 17.0 g (0.0790 モル) をテトラヒドロフラン 170 ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム 69.0 g (0.396 モル) / 水 220 ミリリットルの溶液を滴下した。1 時間撹拌した後、酢酸エチル 170 ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム 13.6 g (0.162 モル) / 水 140 ミリリットルの溶液を滴下した。更に 4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド 10.0 g (0.0358 モル) / 酢酸エチル 100 ミリリットルの溶液を滴下し、室温下 5 時間撹拌した。析出した固体を濾取し、水、次いで酢酸エチルで洗浄することにより化合物 2b を 16.0 g (0.0277 モル) 得た。収率 77%

【0127】

1-3. 例示化合物 2 の合成

化合物 2b 10.0 g (0.0173 モル)、p-トルエンスルホン酸一水和物 2.3 g (0.0121 モル) にキシレン 300 ミリリットルを加え、窒素雰囲気下 6 時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、析出した固体を濾取し、ジメチルホルムアミド/アセトニトリルにて再結晶することにより例示化合物 2 を 5.20 g (9.62 ミリモル) 得た。収率 57%

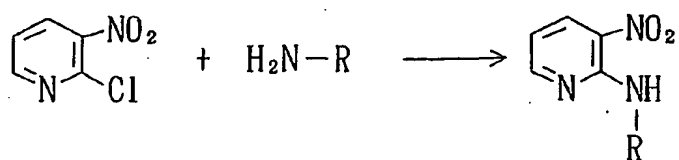
融点: 298~300℃

【0128】

合成例 2. 例示化合物 18 の合成

【0129】

【化 67】



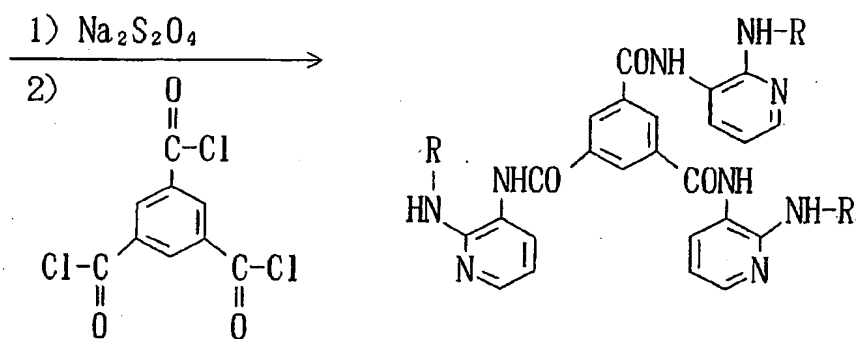
2a (R=phenyl)

19a (R=3-methylphenyl)

20a (R=4-tert-butylphenyl)

21a (R=2-methylphenyl)

24a (R=8-quinolyl)



18b (R=phenyl)

19b (R=3-methylphenyl)

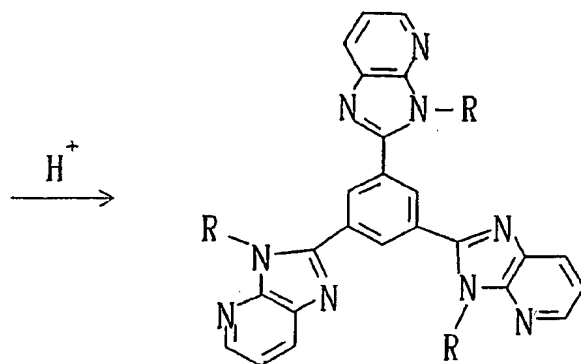
20b (R=4-tert-butylphenyl)

21b (R=2-methylphenyl)

24b (R=8-quinolyl)

【0130】

【化68】



例示化合物18 (R=phenyl)

例示化合物19 (R=3-methylphenyl)

例示化合物20 (R=4-tert-butylphenyl)

例示化合物21 (R=2-methylphenyl)

例示化合物24 (R=8-quinolyl)

【0131】

2-1. 化合物18bの合成

化合物2a 15.0 g (0.0697モル) をテトラヒドロフラン150ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム60.9 g (0.345モル) / 水200ミリリットルの溶液を滴下した。2時間撹拌した後、酢酸エチル150ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム12.0 g (0.143モル) / 水120ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシ酸クロリド5.2 g (0.0196モル) / 酢酸エチル50ミリリットルの溶液を滴下し、室温下3時間撹拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム/メタノール=10/1 (vol/vol)）にて精製した後、ジメチルホルムアミド/アセトニトリルにて再結晶することにより化合物18bを4.1 g (5.76ミリモル) 得た。収率29%。

【0132】

2-2. 例示化合物18の合成

化合物18b 3.70 g (5.20ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物0.7 g (3.68ミリモル) にキシレン100ミリリットルを加え、窒素雰囲気下3時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム/メタノール=20/1 (vol/vol)）にて精製した後、クロロホルム/メタノールにて再結晶することにより例示化合物18を1.70 g (2.58ミリモル) 得た。収率50%。融点：279~281℃

【0133】

合成例3. 例示化合物19の合成

3-1. 化合物19aの合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン50.0 g (0.315モル)、炭酸カリウム90.8 g (0.657モル)、ヨウ化銅(I) 7.90 g (0.0416モル)、トルエン300ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへ、m-トルイジン45.

出証特2005-3036210

0 g (0.420モル)を加えた。8時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）にて精製した後、クロロホルム／ヘキサンにて再結晶することにより化合物19aを51.0 g (0.222モル)得た。収率71%

【0134】

3-2. 化合物19bの合成

化合物19a 32.5 g (0.142モル)をテトラヒドロフラン320ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム124 g (0.712モル)／水320ミリリットルの溶液を滴下し、次いでメタノール100ミリリットルを加えた。1時間撹拌した後、酢酸エチル380ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム24.4 g (0.290モル)／水55ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシン酸クロリド10.5 g (0.0396モル)／酢酸エチル100ミリリットルの溶液を滴下し、室温下3時間撹拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール=10/1 (vol/vol)）にて精製することにより化合物19bを10.2 g (0.0135モル)得た。収率34%。

【0135】

3-3. 例示化合物19の合成

化合物19b 3.30 g (4.38ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物0.5 g (2.63ミリモル)にキシレン50ミリリットルを加え、窒素雰囲気下3時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール=20/1 (vol/vol)）にて精製した後、クロロホルム／メタノールにて再結晶することにより例示化合物19を1.97 g (2.81ミリモル)得た。収率64%。
融点：258~259℃

【0136】

合成例4. 例示化合物20の合成

4-1. 化合物20aの合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン45.5 g (0.286モル)、炭酸カリウム81.1 g (0.587モル)、ヨウ化銅(I) 7.10 g (0.0373モル)、トルエン300ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへ、4-tert-ブチルアニリン40.0 g (0.268モル)を加えた。8時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）にて精製した後、クロロホルム／ヘキサンにて再結晶することにより化合物20aを52.0 g (0.192モル)得た。収率72%

【0137】

4-2. 化合物20bの合成

化合物20a 34.8 g (0.128モル)をテトラヒドロフラン350ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム112 g (0.643モル)／水320ミリリットルの溶液を滴下し、次いでメタノール90ミリリットルを加えた。1時間撹拌した後、酢酸エチル350ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム22.0 g (0.262モル)／水50ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシン酸クロリド9.5 g (0.0358モル)／酢酸エチル90ミリリットルの溶液を滴下し、室温下2時間撹拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール=10/1 (vol/vol)）にて精製することにより化合物20bを12.0 g (0.0136モル)得た。収率38%。

【0138】

4-3. 例示化合物20の合成

化合物20b3.00g (3.41ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物0.3g (1.58ミリモル)にキシレン50ミリリットルを加え、窒素雰囲気下3時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、析出した固体を濾取した後、クロロホルム/メタノールにて再結晶することにより例示化合物20を2.06g (2.49ミリモル)得た。収率73%。

融点: 300℃以上

【0139】

合成例5. 例示化合物21の合成

5-1. 化合物21aの合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン50.0g (0.315モル)、炭酸カリウム90.8g (0.657モル)、ヨウ化銅(I)7.90g (0.0416モル)、トルエン300ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへ、o-トルイジン45.0g (0.420モル)を加えた。8時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)にて精製した後、クロロホルム/ヘキサンにて再結晶することにより化合物21aを46.3g (0.202モル)得た。収率64%

【0140】

5-2. 化合物21bの合成

化合物21a32.5g (0.142モル)をテトラヒドロフラン320ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム124g (0.712モル)/水320ミリリットルの溶液を滴下し、次いでメタノール100ミリリットルを加えた。1時間撹拌した後、酢酸エチル380ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム24.4g (0.290モル)/水55ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシン酸クロリド10.5g (0.0396モル)/酢酸エチル100ミリリットルの溶液を滴下し、室温下3時間撹拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム/メタノール=10/1(vol/vol))にて精製することにより化合物21bを8.5g (0.0112モル)得た。収率28%。

【0141】

5-3. 例示化合物21の合成

化合物21b3.30g (4.38ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物0.5g (2.63ミリモル)にキシレン50ミリリットルを加え、窒素雰囲気下7時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム/メタノール=20/1(vol/vol))にて精製した後、クロロホルム/アセトニトリルにて再結晶することにより例示化合物21を2.02g (2.88ミリモル)得た。収率66%。融点: 250℃

【0142】

合成例6. 例示化合物24の合成

6-1. 化合物24aの合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン59.0g (0.347モル)、炭酸カリウム105g (0.760モル)、ヨウ化銅(I)9.40g (0.0494モル)、トルエン300ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへ、8-アミノキノリン75.0g (0.520モル)を加えた。16時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)にて精製した後、クロロホルム/ヘキサンにて再結晶することにより化合物24aを27.0g (0.102モル)得た。収率29%

【0143】

6-2. 化合物24bの合成

化合物 24 a 25. 0 g (93.9 ミリモル) をテトラヒドロフラン 220 ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム 82.2 g (0.472 モル) / 水 420 ミリリットルの溶液を滴下し、次いでメタノール 70 ミリリットルを加えた。1 時間撹拌した後、酢酸エチル 380 ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム 24.4 g (0.290 モル) / 水 55 ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシン酸クロリド 7.55 g (28.4 ミリモル) / 酢酸エチル 100 ミリリットルの溶液を滴下し、室温下 3 時間撹拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム / メタノール = 10 / 1 (vol / vol)) にて精製することにより化合物 24 b を 7.86 g (9.09 ミリモル) 得た。収率 32 %。

【0144】

6-3. 例示化合物 24 の合成

化合物 24 b 5.00 g (5.78 ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.5 g (2.63 ミリモル) にキシレン 100 ミリリットルを加え、窒素雰囲気下 5 時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム / メタノール = 20 / 1 (vol / vol)) にて精製した後、クロロホルム / アセトニトリルにて再結晶することにより例示化合物 24 を 1.87 g (2.31 ミリモル) 得た。収率 40 %。

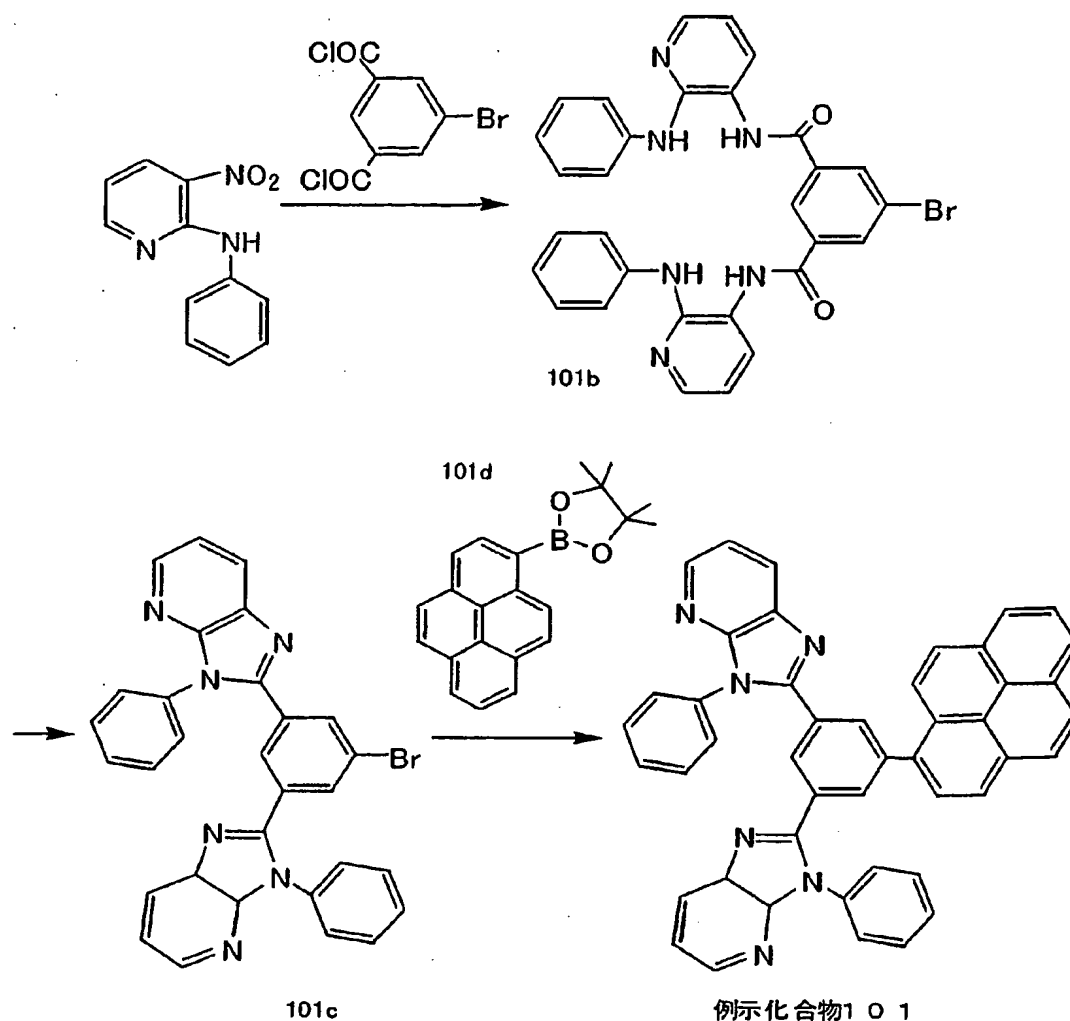
融点: 384 °C

【0145】

合成例 7.

【0146】

【化 69】



【0147】

7-1. 化合物101bの合成

化合物2a 50.0 g (0.232モル) をテトラヒドロフラン500ミリリットルに溶解させ、窒素雰囲気下、室温で攪拌しているところに、ナトリウム200 g (1.149モル) / 水700ミリリットルの溶液を滴下した。更にメタノール20ミリリットルを加えて、1時間攪拌した。次に、酢酸エチル500ミリリットルを加えて、炭酸水素ナトリウム40 g (0.476モル) / 水400ミリリットルの溶液を加えた。更に5-ブロモイソフタルイルクロリド65.4 g (0.232モル) / 酢酸エチル150ミリリットルの溶液を滴下し、室温で5時間攪拌した。酢酸エチルで抽出し、水、飽和食塩水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）で精製した後、クロロホルム／ヘキサンで再結晶することにより化合物101bを29.6 g (0.051モル) 得た。収率22%。

【0148】

7-2. 化合物101cの合成

化合物101b 30 g (0.05モル) をキシレン1リットルに溶解させ、p-トルエンスルホン酸一水和物4.7 g (0.025モル) を加え、窒素雰囲気下、2時間加熱還

流しながら共沸脱水を行った。反応液を室温まで冷却した後、析出した固体を濾取し、エタノール/クロロホルムで再結晶することにより、化合物101cを16.3g(0.03モル)得た。収率58%。

【0149】

7-3. 例示化合物101の合成

化合物101c500ミリグラム(0.92ミリモル)と化合物101d332ミリグラム(1.01ミリモル)をエチレングリコールジメチルエーテル20ミリリットルおよび水10ミリリットルに懸濁させた。この懸濁液に炭酸ナトリウム214.5ミリグラム(2.02ミリモル)、パラジウムカーボン15ミリグラム、トリフェニルホスフィン12ミリグラムを加え、2時間加熱還流した。加熱停止後、熱時濾過で触媒を除き、濾液を酢酸エチルで抽出後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去した。残渣をクロロホルムから再結晶し、例示化合物101を180ミリグラム(0.27ミリモル)得た。収率29%。

続いて、本発明における光電変換素子についてその好ましい態様について述べる。

本発明における光電変換部位とは、光を吸収して電子に変える光電変換層を含み、かつ、その電子を分離するために必要な電極間材料や電極を含む。その好ましい構成としては、まず基板上に積層される光電変換部位が一つの光電変換部位の場合として、下から[1]下部電極層、電子輸送性材料層、ホール輸送性材料層、透明電極という構成や、[2]下部電極層、ホール輸送性材料層、電子輸送性材料層、透明電極という構成などが挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、電子輸送性材料を二つ以上の層に分割しても良いし、ホール輸送性材料層を二つ以上に分割しても構わない。さらに、基板上に積層される光電変換部位が二つの場合は、基本的に一つの場合の組み合わせを作成することができる。すなわち、例えば、[1]と[1]との組み合わせである下から下部電極層、電子輸送性材料層、ホール輸送性材料層、透明電極、層間絶縁膜、下部電極層(透明電極)、電子輸送性材料層、ホール輸送性材料層、透明電極という構成や、[1]と[2]の組み合わせである下部電極層、電子輸送性材料層、ホール輸送性材料層、透明電極、層間絶縁膜、下部電極層(透明電極)、ホール輸送性材料層、電子輸送性材料層、透明電極という構成などが挙げられ、基本的に[1]、[2]、[3]、[4]から選ばれる任意の二つの組み合わせや他の構成と[1]、[2]、[3]、[4]との組み合わせが挙げられる。もちろん、それ以外の組み合わせでも構わない。基板上に少なくとも二つの光電変換部位を積層することは、一つの場合よりも単位面積あたりの光利用効率が上がるため、本発明ではより好ましく構成要件として挙げることができる。さらに、基板上に少なくとも三つの光電変換部位を積層することは、さらに光利用効率を上げることができるため、本発明では特に好ましい。特に少なくとも3つの場合では、青色光電変換部位、緑色光電変換部位、赤色光電変換部位を作成することができるため、フルカラー撮像素子を作成することが可能となる。そのため、本発明では非常に好ましい。当然のことながら、基板上に少なくとも三つの光電変換部位を積層する場合の構成は、二つの場合と同様に、[1]、[2]から選ばれる任意の組み合わせや他の構成と[1]、[2]との組み合わせが挙げられ、もちろん、それ以外の組み合わせでも構わない。

上記電極として考えられる材料は、例えば、Li、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cs、Ba、Fr、Ra、Sc、Ti、Y、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、Se、Te、Po、Br、I、At、B、C、N、F、O、S、Nの中から選ばれる任意の組み合わせで良いが、本発明において特に好ましいのはAl、Pt、W、Au、Ag、Ta、Cu、Cr、Mo、Ti、Ni、Pd、Znである。

また、本発明におけるホール輸送性材料は無機材料であっても、有機材料であっても構わないが、本発明では有機材料が含まれている場合、特に好ましく用いることができるため、その好ましく用いることのできる例を記載する。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリメチ

ルフェニルシラン、ポリアニリン、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリフィリン誘導体（フタロシアニン等）、芳香族三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、プタジエン化合物、ベンジジン誘導体、ポリスチレン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンジン誘導体、スターバーストポリアミン誘導体等が使用可能である。また、有機色素を用いることも非常に好ましく、上記の材料を光を吸収する構造を持たせることや、他にも金属錯体色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、フェニルキサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素、ロダシアニン系色素、キサンテン系色素、大環状アザヌレン系色素、アズレン系色素、ナフトキノン、アントラキノ系色素、アントラセン、ピレン等の縮合多環芳香族及び芳香環乃至複素環化合物が縮合した鎖状化合物、キノリン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール等の2ケの含窒素複素環、スクアリリウム基及びクロコニツクメチン基により結合したシアニン系類似の色素等を好ましく用いることができる。金属錯体色素である場合、ジチオール金属錯体系色素、金属フタロシアニン色素、金属ポリフィリン色素又はルテニウム錯体色素が好ましく、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、W098/50393号、特開2000-26487号等に記載の錯体色素等が挙げられる。また、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素などのポリメチン色素の具体例としては特開平11-35836号、特開平11-67285号、特開平11-86916号、特開平11-97725号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、特開平11-238905号、特開2000-26487号、欧州特許892411号、同911841号及び同991092号の各明細書に記載の色素である。

なお、本発明においてはこれらの材料を必要に応じて、ポリマーバインダー内に含有させても良い。そのように用いられるポリマーバインダーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリプタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等を挙げることができる。

また、本発明における透明電極の材料は、基本的に何であっても構わない。例えば、金属、合金、金属酸化物、有機導電性化合物、これらの混合物等が好適に挙げられ、具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化インジウム錫（ITO）等の導電性金属酸化物、金、白金、銀、クロム、ニッケル等の金属、更にこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、これらとITOとの積層物、などが挙げられる。また、沢田豊監修「透明導電膜の新展開」（シーエムシー刊、1999年）、日本学術振興会著「透明導電膜の技術」（オーム社、1999年）等に詳細に記載されているものを用いても良い。しかし、本発明において、特に好ましいのは、ITO、IZO、SnO₂、ATO、ZnO、TiO₂、FTOのいずれかの材料を含むことである。本発明における透明電極は、光電変換層の吸収ピーク波長において、60%以上が好ましく、より好ましくは80%以上で、より好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。また表面抵抗は、10000Ω/□以下が好ましく、より好ましくは、100Ω/□以下、より好ましくは10Ω/□以下である。厚みは薄い方が好ましく、0.5μm以下が好ましく、より好ましくは0.3μm以下、より好ましくは0.15μm以下である。

また、本発明における光電変換素子の作成の仕方は、基本的にどんな方法であっても良い。抵抗加熱真空蒸着装置、RFスパッタ装置、DCスパッタ装置、対向ターゲット式ス

パッタ装置、CVD、MBE、PLDなどを挙げることができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

また、本発明の光電変換素子には素子を構成している各層への水分や酸素の侵入を防止するための封止層を設けることが望ましい。これらの封止材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含む共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質および吸水率0.1%以下の防湿性物質、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等の液状フッ素化炭素および等該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの等が用いられる。

また、本発明に用いる基板は、電荷転送デバイスを搭載したSiウェハー、CMOSイメージセンサーの駆動回路を搭載したSiウェハーなどのSi基板が最も好ましく、その他半導体基板、ガラス基板、プラスチック基板など何を用いても良い。

【実施例】

【0150】

以下に本発明の実施例を述べるが、もちろん、本発明はこれに限定されたものではない。

(実施例1)

[光電変換素子Aの作成]

2. 5cm角のコーニング1737ガラス基板を、アセトン、セミコクリン、イソプロピルアルコール(IPA)でそれぞれ15分超音波洗浄した。最後にIPA煮沸洗浄を行った後、UV/O₃洗浄を行った。その基板をスパッタ室に移動し、ITO幅5mm電極間隔5mmのパターン2本になるようなマスクと共に基板ホルダーに固定して室内を 3×10^{-5} Paに減圧した。その基板にITOを厚み0.2 μ mでスパッタした。得られたITOの表面抵抗は、7 Ω/\square であった。その基板を有機層蒸着室に移動し、室内を 3×10^{-4} Paに減圧した。その後、基板ホルダーを回転させながら、下記のルテニウム錯体を、蒸着速度3~4 $\text{\AA}/\text{sec}$ で厚み400 \AA となるように蒸着し、この上に、厚み600 \AA 、その後、化合物119、21、化合物A、B、C、D及びAlq (トリス-8-ヒドロキシキノリンアルミニウム)を各々、厚み600 \AA になるように蒸着し、製膜した。その後Alを厚み0.02 μ mで抵抗加熱真空蒸着装置にて製膜した。その上から再びITOを厚み0.20 μ mで製膜した。また、透明なガラス上に化合物119、21、化合物A、B、C、D及びAlqそれぞれのみを2000 \AA に製膜し、AC-1にてイオン化ポテンシャルを求めた(AC-1で測定できないほど大きな値のものは、UPSにて測定を行った)。この素子に白色光を1/100秒にて照射し、流れた電流から発生した電子数を計算し、量子効率を求めた。その結果を表1に示した。なお、Al付きITO(上部電極)に、ITO(下部電極)に対して3Vの電圧を印加して試験を行った。光照射前に電流が流れてしまう場合、その電流値を光入射時の電流値から引くことで量子効率を求めた。

表1

【0151】

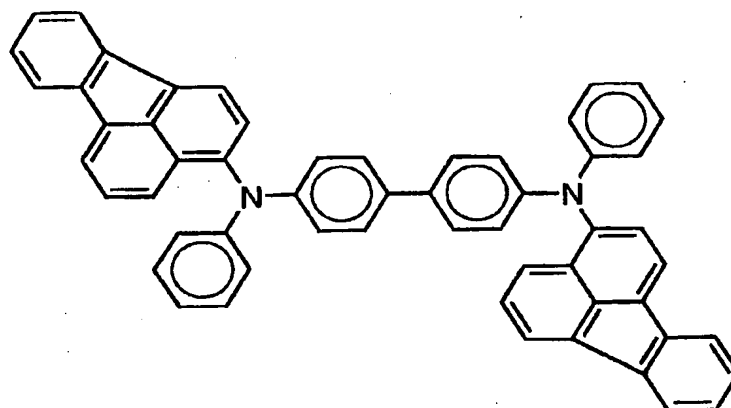
【表1】

	化合物A	Alq	化合物119	化合物B	化合物C	化合物D	化合物21
イオン化ポテンシャル	5.3		6.1	6.1	6.2	6.3	7.5
量子効率	17%		30%	29%	32%	31%	46%

【0152】

【化70】

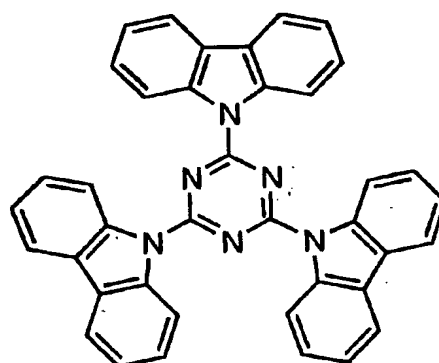
化合物 A



【0153】

【化71】

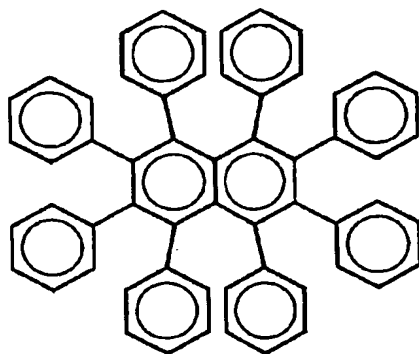
化合物 B



【0154】

【化72】

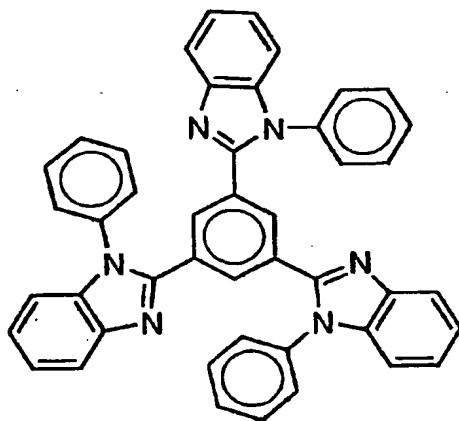
化合物 C



【0155】

【化73】

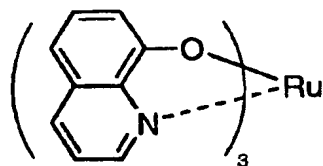
化合物D



【0156】

【化74】

ルテニウム錯体



【0157】

表1から、明らかなように化合物のイオン化ポテンシャルが大きくなるにつれ、効率が向上することがわかる。特に、約6.0 eV以上では、効率が30%にも達し、6.8 eV以上では、46%にも至る。

【0158】

(実施例2)

[光電変換素子Bの作成]

実施例1においてルテニウム錯体を用いる代わりに、下記の亜鉛フタロシアニンを用いて同様の赤色光電変換素子を作成し、その上に実施例1の素子を積層し、二つの素子に関して実施例1と同様の評価を行った結果、実施例1と全く同様の傾向が得られた。なお、表2にルテニウム錯体、亜鉛フタロシアニン、化合物Eのイオン化ポテンシャルを示した。

表2

【0159】

【表 2】

	Ru錯体	亜鉛フタロシアンニン化合物E
イオン化ポテンシヤル	5.1	5.1
		5.8

【0160】

(実施例 3)

[光電変換素子 C の作成]

実施例 1 においてルテニウム錯体を用いた代わりに、下記化合物 E を用いた素子を積層し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果が表 3 である。この結果をみると、化合物 E と同等以下のイオン化ポテンシヤルを有する材料は、効率が大きく低下することがわか

出証特 2005-3036210

る。すなわち、本発明における該電子輸送性有機材料のイオン化ポテンシャルは、該ホール輸送性材料のイオン化ポテンシャルよりも大きいことが望ましいことがわかる。特に青色変換素子において有効である。もちろん、そのような化合物を見出すことは難しく、本発明はその困難を乗り越え発見されたものである。

表 3

【0161】

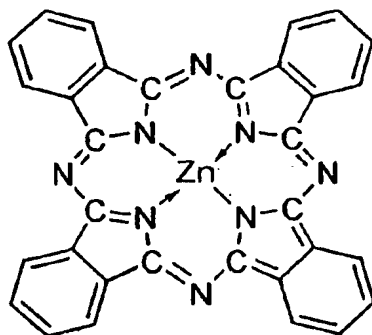
【表3】

	化合物A	Alq	化合物119	化合物B	化合物C	化合物D	化合物21
イオン化ポテンシャル	5.3	5.8	6.1	6.1	6.2	6.3	7.5
量子効率	2%	4%	26%	29%	28%	31%	42%

【0162】

【化 7 5】

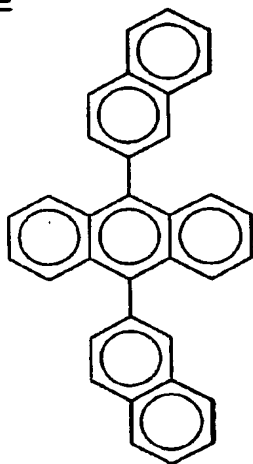
銅フタロシアニン



【0163】

【化 7 6】

化合物E



【0164】

(実施例 4)

撮像素子の作成

本発明における電荷転送部基板は、以下のようなものを用いることができる。

図 1 は本発明の実施形態に用いる電荷転送部基板の概略構成を示す図である。この方式の一つの特徴について触れると、受光部は、ある受光部に隣接する受光部を水平及び垂直方向の画素ピッチの半分ずらした位置に配した、すなわち受光部の画素配列をハニカム状に配置したいわゆるハニカム配列の CCD 撮像素子（以下、ハニカム CCD という）を固体撮像素子として用いる。このハニカム CCD の詳細構成は、特開平 10-136391 号公報などに開示されている。

【0165】

受光部 105 は、隣接する受光部に対して水平及び垂直方向において画素ピッチの半分ずらした状態で配列される。すなわち、ある受光部において水平及び垂直方向に形成される正方格子の中心点の位置にそれぞれ隣接する受光部が配置される。これにより、水平及び垂直方向における画素ピッチの $1/\sqrt{2}$ のピッチの正方格子を 45 度傾けた状態に受光部が配列された撮像領域が構成される。

【0166】

これらの受光部 105 は、後ほど作成されるが、この受光部の位置に信号電荷蓄積部を

出証特 2005-3036210

設ける。従来の撮像素子は、図1においてP型低濃度不純物領域(P-well)とN型高濃度不純物層105a及び表面のP型高濃度不純物層105bからなる埋め込みフォトダイオードを作成するが、本発明においては、P型高濃度不純物層105bを作成せず、受光部の下部電極を直接N型高濃度不純物層105aに直結する。すなわち、基板作成プロセスの後半で、図2に示すように、N型高濃度不純物層105aの上にプラグ α と下部電極 β を作成する。該下部電極は、Alを用いる。なお、それ以外のプロセスは従来のCCD撮像素子と類似である。すなわち、受光部105の周囲の隣接した領域には、垂直方向(図中縦方向)に蛇行して延在した形で、受光部105において蓄積した電荷を転送するN型高濃度不純物による電荷転送路106が配設されている。電荷転送路106の上部には、第1層101と第2層102の2層構造のポリシリコン電極による転送電極111, 112, 113, 114が形成されている。2層ポリシリコン電極は、第1層101を形成した後、端部が重なるように絶縁膜109を介して第2層102を形成したものである。これらの転送電極111, 112, 113, 114によって例えば $\phi 1$, $\phi 2$, $\phi 3$, $\phi 4$ の4相の転送パルス印加して電荷転送路106を駆動し、全画素読み出しが可能である。

【0167】

受光部105の外周の一側部には、光電変換により蓄積された電荷を電荷転送路106へ読み出す読み出しゲート107が設けられ、他方の側部には上下方向にわたって隣の画素列の電荷転送路に電荷が流れないように堰き止めるP型高濃度不純物による素子分離領域(チャネルストップ)108が形成されている。また、受光部105及び電荷転送路106、第1層ポリシリコン電極101、第2層ポリシリコン電極102の表面には、それぞれSiO₂等の酸化膜による絶縁膜109が形成され、この絶縁膜109によって互いに電気的に絶縁されている。

【0168】

このようなハニカムCCDでは、転送電極を2層ポリシリコン構造としても全画素読み出しに対応できるため、製造プロセスを簡略化できる。また、一画素あたり4電極を配置することができる。この場合、4相の転送パルスで駆動することによって、扱う電荷量を3相駆動の場合の約1.5倍大きくすることができる。ハニカムCCDの構造では、従来の正方格子CCDに比べて、受光部の面積を相対的に大きくでき、しかも水平・垂直の解像度が高いことから、微細化(高密度化、多画素化)していった場合でも高感度の固体撮像素子が得られる。

【0169】

図3は本発明の第1実施形態に係る固体撮像装置の構成を示す平面図である。本実施形態におけるハニカムCCDは、前述したように、受光部105と、それに隣接する電荷転送路106及び転送電極111~114からなる垂直電荷転送部(VCCD)122とが二次元平面状に配置されている。受光部105における一水平画素行は隣接する画素行に対して水平方向に水平画素ピッチの1/2だけ互いにずれており、また一垂直画素列は隣接する画素列に対して垂直方向(縦方向)に垂直画素ピッチの1/2だけずれて配列されている。VCCD122は、一画素に対して4相の転送パルス $\phi 1 \sim \phi 4$ を供給するための転送電極111~114が配設されている。各転送電極111~114は水平方向(横方向)に延在しており、受光部105を避けるようにしながら蛇行して形成されている。

【0170】

入射光を受光することにより受光部105で発生した信号電荷は、図において右下方に設けられた読み出しゲート107から電荷転送路106に読み出される。各画素の受光部105に隣接する電荷転送路106は、図において上部から下部に向かって縦方向に連なっており、ハニカム状に配列した受光部105の間を蛇行しながら垂直方向(縦方向)に延在し、転送電極111~114とともにVCCD122を形成している。各VCCD122の端部は、遮光された水平電荷転送部(HCCD)123に接続されている。さらにHCCD123の末端には、フローティングディフュージョンアンプ(FDA)等を有し

てなる信号読み出し回路124が接続され、この信号読み出し回路124より信号電荷がCCD素子外部に読み出される。

【0171】

本実施形態では、VCCDの転送電極111~114として使用しているポリシリコン電極の電気抵抗を下げるために、ポリシリコンより比抵抗が小さい電極材料、例えばAl（アルミニウム）やW（タングステン）を金属配線125としてポリシリコン電極上に絶縁膜を介して積層したいわゆるメタル裏打ち構造を形成している。この金属配線125はコンタクトホール126を介してそれぞれの転送電極111~114に電気接続されている。本実施形態のようなハニカムCCDでは、従来の正方格子CCDとは異なり、2層構造のポリシリコン電極の長手方向に沿って、すなわち図において横方向に蛇行しながら全ての相（層）の転送電極111~114に対応して金属配線125を敷設することができる。

【0172】

この金属配線125は、図において横方向に延出され、末端が素子外部より供給される駆動用の転送パルス $\phi 1 \sim \phi 4$ を伝送するための配線パターン130と電気接続されている。この図3の例では、金属配線125及び配線パターン130をAlで形成し、金属配線125と他の位相の配線パターン130とが交わる部分はポリシリコン電極の上に絶縁膜を介して配線パターン130を形成して配線し、金属配線125及び配線パターン130とポリシリコン電極とをコンタクト部で電氣的に導通させる構成を示している。

【0173】

電極材料としては、Al、W、Cu（銅）、Ti（チタン）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Pd（パラジウム）、Pt（白金）、あるいはこれらの窒化物（WSi（タングステンシリコン）など）、シリサイド（TiSi（チタンシリコン）など）、合金、化合物、複合物が適する。Alは加工が容易で扱いやすく、電気抵抗が小さいので裏打ち金属配線によく用いられる。WはAlに比べてポリシリコンとの間で合金を形成しないので、合金によるポテンシャルシフト（ポテンシャルの部分的な変化）が起こりにくく、VCCDにおいて効率の良い電荷転送が可能である。また、Wは固体撮像素子の遮光膜に用いられるため、遮光膜部分と合わせて使用すればよい。

【0174】

図4は第1実施形態におけるコンタクトホール部の構成を示す平面図及び断面図である。本実施形態では、電荷転送路106を垂直画素列ごとに分離する素子分離領域であるチャネルストップ108上にコンタクトホール126を配設し、このコンタクトホール126によってポリシリコン電極127と金属配線125とを電氣的に接続している。金属配線125とポリシリコン電極127との間にはSiO₂による絶縁膜129が設けられ、その膜厚dは0.2 μ m以下となっている。コンタクトホール126はこの絶縁膜129を貫通して金属配線125がポリシリコン電極127と導通するように形成される。

【0175】

本実施形態のようなハニカムCCDでは、ポリシリコン電極127において上方に露呈可能な空き領域が広く存在するため、正方格子CCDに比べてコンタクトホール126の位置の選択幅が大きく、素子分離領域上に形成することが容易である。また、チャネルストップ108上に設けることによって、コンタクトホール126による無効領域の増加を防止できる。さらに、コンタクトホール126はそれぞれの相（層）のポリシリコン電極127に対して水平方向（横方向）において一画素あたり一つ設けることができる。以上が電荷転送部基板のプロセスである。

上記基板上の下部電極 β 上に、実施例4で述べた光電変換素子A~Cを作成し、撮像素子を得た。その量子効率を求めた結果、実施例4と同様の結果が得られた。

なお、光電変換素子Cを用いたものは、従来のSi単結晶を用いた撮像素子に対して、画素数が3倍となり、光利用効率も3倍となる非常に好ましい素子であった。

【図面の簡単な説明】

【0176】

【図1】本発明の実施形態に用いるCCD撮像素子の概略構成を示す平面図及びA-A断面図である。

【図2】本発明の実施形態に用いるCCD撮像素子の概略構成を示すA-A断面図である。

【図3】本発明の第1実施形態に係る固体撮像装置の構成を示す平面図である。

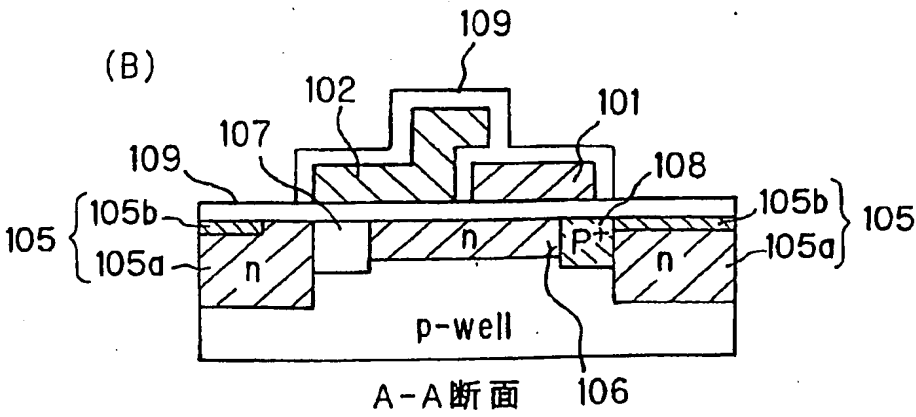
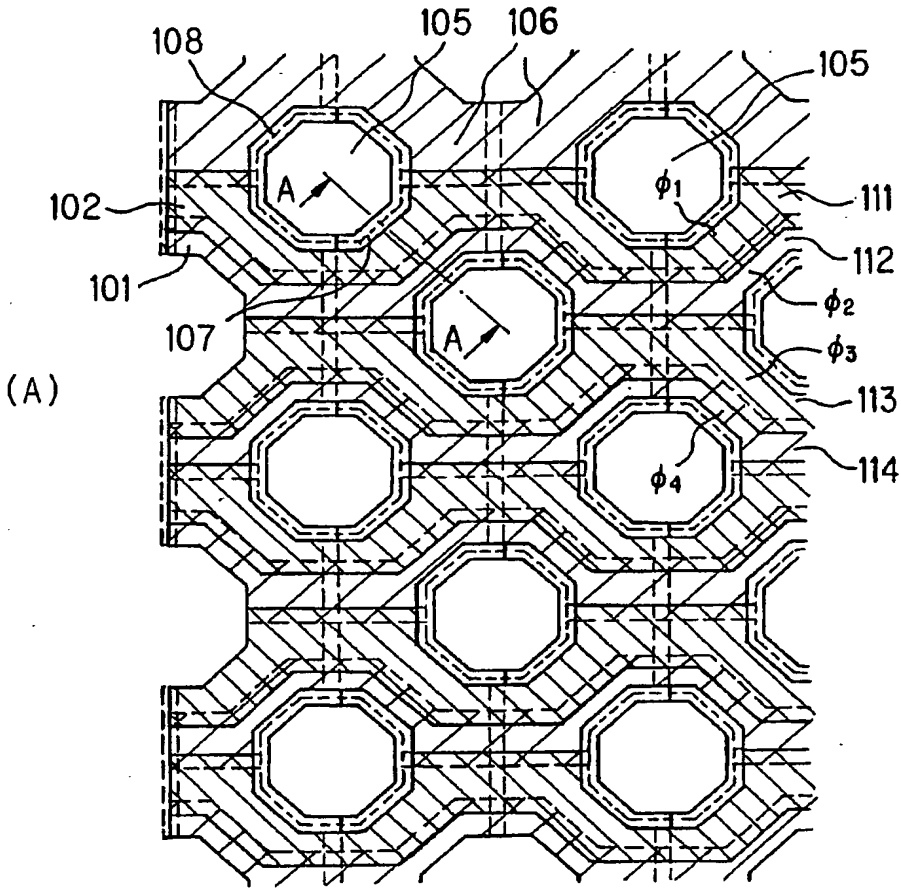
【図4】第1実施形態におけるコンタクトホール部の構成を示す図であり、(A)は平面図、(B)はB-B断面図である。

【符号の説明】

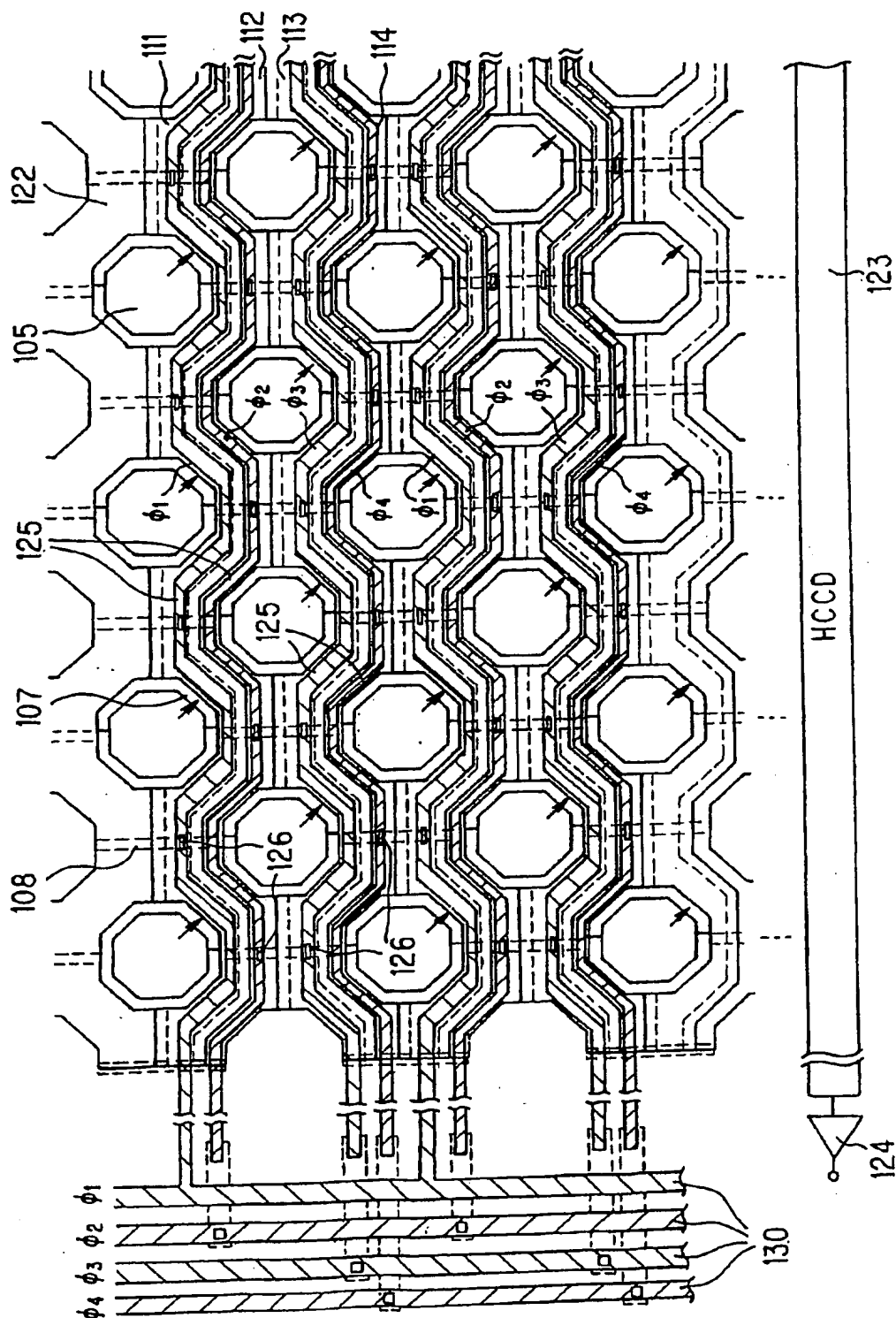
【0177】

- 101 第1層 (ポリシリコン電極)
- 102 第2層 (ポリシリコン電極)
- 105 受光部
- 106 電荷転送路
- 107 読み出しゲート
- 108 素子分離領域 (チャネルストップ)
- 109 絶縁膜
- 111, 112, 113, 114 転送電極 (ポリシリコン電極)
- 122 垂直電荷転送部 (VCCD)
- 123 水平電荷転送部 (HCCD)
- 124 信号読み出し回路
- 125 金属配線
- 126 コンタクトホール
- 127 ポリシリコン電極
- 129 絶縁膜
- 130 配線パターン

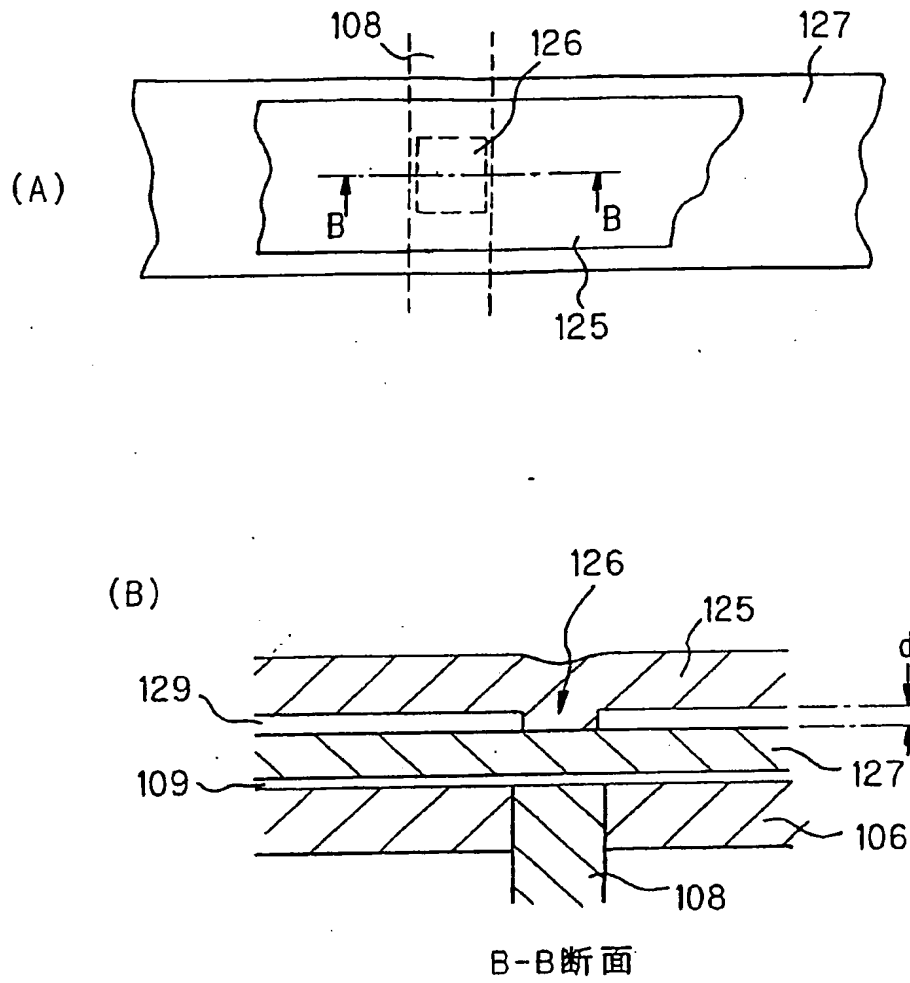
【書類名】 図面
【図 1】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 積層が容易で量子効率が高い光電変換素子を提供する。

【解決手段】

少なくとも一つの電子輸送性を有する有機材料と少なくとも一つのホール輸送性を持つ材料を有する光電変換素子において、該電子輸送性を有する有機材料のイオン化ポテンシャルが 5.5 eV よりも大きい光電変換素子。

【選択図】 なし

特願2004-082002

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏名

富士写真フイルム株式会社